

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Fundamental



TESIS DOCTORAL

Vidas medias de niveles del potasio neutro y del ionizado

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuel Antonio Martín Vicente

Madrid, 2015

Manuel Antonio Martín Vicente



* 5 3 0 9 8 6 7 2 9 5 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-031492-3

VIDAS MEDIAS DE NIVELES DEL POTASIO NEUTRO Y DEL IONIZADO

Departamento de Física Fundamental
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

TP
1984
195

Colección Tesis Doctorales. Nº 195/84

© Manuel Martín Vicente
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-20796-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

VIDAS MEDIAS DE NIVELES
DEL POTASIO NEUTRO Y DEL IONIZADO

Memoria que, para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas,
presenta

MANUEL ANTONIO MARTIN VICENTE

Director : JOSE CAMPOS GUTIERREZ
Catedrático de Física Atómica
Experimental

Madrid, 1982

El presente trabajo ha sido realizado en su totalidad en los laboratorios de Física Atómica y Molecular de la División de Investigación Básica de la Junta de Energía Nuclear.

Para su realización he contado con la inestimable colaboración de - mi esposa y la comprensión de mis hijas, el interés y competencia de don Vicente Unamuno y de los integrantes del taller mecánico de la División, la perfecta profesionalidad de los componentes del estudio de delineación, encabezado por don Juan Agulló, la excelente factura mecanográfica y disposición de la Srta. Encarnación Redondo, por no citar sino las co-operaciones más destacadas, y, fundamentalmente, con la excelente direc-ción del Dr. José Campos y las sugerencias y comentarios de la Dra. Montserrat Ortiz. A todos ellos manifiesto mi mayor agradecimiento.

INDICE

	<u>Página</u>
1. GENERALIDADES	1
1.1 Introducción	2
1.2 Métodos de medida de vidas medias	5
1.3 Excitación por impulsos electrónicos de baja energía y método de coincidencias diferidas	16
1.4 El problema de las colisiones	38
1.5 El problema de la autoabsorción	47
1.6 El problema de las cascadas	51
1.7 Los metales alcalinos	64
2. SISTEMA EXPERIMENTAL	71
2.1 El conjunto. La cámara. Vacío	72
2.2 El subsistema excitador	82
2.3 El subsistema óptico	86
2.4 El subsistema electrónico	88
3. EL ESPECTRO DEL POTASIO	95
3.1 Origen del espectro. Diagrama de niveles de energía. ..	96
3.2 El espectro en la bibliografía. Estructuras finas ..	106
3.3 Bombardeo electrónico. Dispositivo de registro. Calibración	108
4. MEDIDAS DE VIDAS MEDIAS REALIZADAS	118
4.1 Medidas previas. Sodio, cesio y argon	119
4.2 Potasio neutro	124
4.3 Potasio ionizado	138
5. CALCULO TEORICO DE VIDAS MEDIAS	150
5.1 Interacción de campos y acoplamiento de momentos angulares	151
5.2 Cálculo aproximado de probabilidades de transición y vidas medias	154
5.3 Resultados obtenidos	160

	<u>Página</u>
5.4 Interacción de configuraciones	162
5.5 Precisión de los cálculos	164
6. DISCUSION	165
6.1 Método de medida	166
6.2 Método de cálculo	167
6.3 Resultados en el potasio neutro	168
6.4 Resultados en el potasio ionizado	183
BIBLIOGRAFIA	186
- CONCLUSIONES	207
APENDICE I	210
Esquemas de acceso y control de los programas de cálculo de probabilidades de transición y vidas medias.	
APENDICE II	215
Probabilidades de transición y vidas medias calculadas.	
APENDICE III	296
Cálculo de vidas medias con consideración de las transiciones inducidas por la radiación térmica.	
APENDICE IV	302
Purificación de metales alcalinos por destilación molecular.	
APENDICE V	309
Intensidades corregidas de las líneas de los espectros KI y KII.	

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCION

El concepto de vida media de un estado atómico, así como el de probabilidad de transición entre estados, fue formulado por Einstein en 1916 (1), considerando la analogía entre la desexcitación radiativa espontánea de un átomo en tal estado y la desintegración radiactiva de un isótopo inestable. Así, si definimos A_{ji} como la probabilidad, por unidad de tiempo, de que un átomo excitado en su estado j experimente una transición a un estado i de menor energía, el número de tales desexcitaciones que tendrán lugar en la unidad de tiempo en una muestra de N_j átomos que se encuentren en el estado j será $A_{ji}N_j$, y, si consideramos la posibilidad de varias transiciones espontáneas desde un mismo estado hasta estados inferiores diferentes:

$$\frac{dN_j}{dt} = - \sum_i N_j A_{ji} = - N_j \sum_i A_{ji} \quad [1]$$

cuya integración conduce a:

$$N_j(t) = N_j(0) e^{-\sum_i A_{ji} t} \quad [2]$$

expresión que sirve de base a la definición del concepto de vida media radiativa por emisión espontánea del estado j como el período de tiempo en que su población se reduce a $1/e$ de su valor original; esto es:

$$-\sum_i A_{ji} \tau_j = -1; \quad \tau_j = \left(\sum_i A_{ji} \right)^{-1} \quad [3]$$

simbolizando por τ_j a la vida media del estado j , que hemos calificado antes de "radiativa" y acotado "por emisión espontánea" para excluir los efectos de la emisión y absorción inducidos, conceptos también debidos a Einstein y que sólo adquieren relevancia en presencia de campos muy intensos (como los creados por efecto laser) y soslayando, en aras de la claridad de la definición, otras vías de desexcitación del átomo. La ampliación del concepto de desexcitación atómica de Einstein fué desarrollado por Stern y Volmer en 1919 (2), llegándose a la expresión general siguiente para la evolución temporal de la población de un estado excitado j de los átomos de un gas ideal en ausencia de campos externos (3):

$$\frac{dN_j}{dt} = - \frac{N_j(t)}{\tau_j} - N_j(t) N_0 \sigma_{j0} \bar{v}_c + Q(t) \quad [4]$$

en que el primer término del segundo miembro da cuenta de la desexcitación radiativa, el segundo de la desexcitación producida por colisiones entre átomos excitados j y todo otro tipo de átomos presentes en cantidad N_0 , - siendo σ_{j0} la sección eficaz para una tal colisión y \bar{v}_c la velocidad media de los átomos referida al centro de masa del sistema, y el tercero incluye todo otro tipo de posible desexcitación (y depoblación indirecta), - normalmente característico del método concreto de excitación empleado, y - que comentaremos para nuestro caso particular en la sección 1.3.

Si el término $Q(t)$ es nulo o tal que $Q(t)/N_j(t)$ es independiente del tiempo, la derivada temporal del logaritmo de $N_j(t)$ es constante, y el proceso global es tan exponencial como la desexcitación puramente radiativa:

$$\frac{dN_j}{dt} = -N_j(t) \left[\frac{1}{\tau_j} + N_0 \sigma_{j0} \bar{v}_c - K \right] \quad [5]$$

$$\frac{-d(\ln N_j)}{dt} = \frac{1 + N_0 \sigma_{j0} \bar{v}_c \tau_j - K \tau_j}{\tau_j} \quad [6]$$

denominándose el valor inverso del numerador del segundo miembro de [6] - factor de Stern-Volmer en el caso en que $K=0$ [$Q(t)=0$] y "factor de Stern-Volmer generalizado" (4) en el caso más general en que $K \neq 0$. En ambos casos es posible deducir la verdadera vida media radiativa de las medidas efectuadas en presencia de colisiones con átomos no excitados determinando el valor recíproco de la vida media aparente, $(S \tau_j)^{-1}$, donde S es el factor de Stern-Volmer, a varios valores de N_0 (proporcional a la presión) y extrapolando al caso irrealizable $N_0=0$.

Si el término $Q(t)$ no reúne ninguna de las dos condiciones mencionadas, el proceso no será exponencial y la extracción de la vida media τ_j de las medidas efectuadas será más laboriosa, requiriendo operaciones dependientes del origen y naturaleza de los procesos de desexcitación irradiativa de que $Q(t)$ da cuenta.

La medida de estos parámetros característicos de los estados energéticos en que puede encontrarse un átomo, que hemos llamado sus vidas medias, presenta un interés considerable ya que, además de su carácter de constantes intrínsecas de los elementos y de servir como inmejorable piedra de toque en el juicio crítico de las diversas teorías atómicas que permiten su cálculo, permitiendo extrapolar la calidad de las vidas medias calculadas teóricamente y cotejadas con las experimentales a los valores calculados para otros estados inaccesibles experimentalmente, constituyen datos importantes para ciencias como la astrofísica y la física del espacio al permitir calcular con gran precisión las probabilidades de transición que, por medio de las intensidades relativas de las rayas de los espectros emitidos o reflejados por los cuerpos estelares y siderales permiten conocer las abundancias relativas de los elementos en estos cuerpos (5-7), la aeronomía, al contribuir al estudio de fenómenos de la alta atmósfera como la absorción de la radiación solar por sus gases (8), el diagnóstico de plasmas (9), la fusión termonuclear (10), la separación de isótopos por laser, especialmente encaminada a la separación de isótopos del uranio (11,12) y los estudios de idoneidad de materiales para el desarrollo de sistemas laser, en que la inversión de población exige determinadas relaciones entre las probabilidades de transición y vidas medias involucradas (13,98,99).

Por estas razones, la determinación experimental de vidas medias de estados atómicos excitados ha venido experimentando en los últimos años un acelerado crecimiento tanto cuantitativa como cualitativamente, como indica que en los últimos diecisiete años el número de trabajos sobre el tema se haya multiplicado por cinco y el de líneas espectrales estudiadas por diez, mientras que la precisión de los datos proporcionados ha pasado del 25-50% al 10-25% en los últimos quince años (9). De hecho, la calidad de los resultados no experimentó un brusco cambio favorable hasta los primeros años de la década de los 60, en que la excelente recopilación de Foster (14) comenzó mostrando un tratamiento mucho más crítico de las técnicas y de sus errores inherentes que la recopilación pionera de Mitchell y Zemansky (15), publicada en 1934 y cuyo panorama no había experimentado desde entonces cambios significativos. En 1965 se publica una nueva recapitulación sobre las técnicas de medida (16). La recopilación de Corney publicada en 1969 (17) ofrece ya una atención muy detenida a las posibles causas de error, pudiendo así decirse que inaugura una nueva era en el tema - caracterizada por la seguridad, pese a lo cual en la recopilación de Ander

son de 1971 (18) todavía se observan discrepancias en los resultados. Desde entonces, el desarrollo de algunos métodos, como los que emplean una fuente laser como agente excitador y los de interacción de haz de iones-hoja de carbono, ha impuesto el surgimiento de recopilaciones especializadas sobre estas técnicas (19,20).

1.2 MÉTODOS DE MEDIDA DE VIDAS MEDIAS

Los primeros procedimientos, más o menos directos, empleados para la medida de vidas medias de estados atómicos (21), como el del decrecimiento espacial de la emisión luminosa de un haz de rayos positivos en el vacío (Wien) o de átomos de un vapor en flujo tras excitación con luz resonante (Wood y Rayleigh, Jr.), o el del ancho natural de las líneas espectrales de absorción (Kravets), tropezaron con limitaciones experimentales que restringían su aplicación a la obtención de vidas medias relativamente largas o correspondientes a transiciones resonantes bien definidas en el espectro. Ha sido precisa la adopción masiva de medios electrónicos para poder acceder al amplio rango de niveles y vidas medias que hoy se estudia experimentalmente, haciendo uso de técnicas, en gran parte procedentes de la física nuclear, que, si bien desarrolladas en su mayoría para el estudio de gases, pueden adaptarse con facilidad a la medida en fases condensadas.

Las técnicas disponibles en el momento actual son muy variadas y, por ello, difíciles de clasificar. En este trabajo se adoptará el sistema de clasificación de Imhof y Read (22) ya que, aunque como veremos en repetidas ocasiones, distancia métodos afines y deja sin lugar a otros métodos nuevos que, a veces, participan de varias técnicas más acrisoladas, permite establecer cierto orden en su exposición.

El sistema de clasificación de Imhof y Read distingue, en primera aproximación, los métodos que considera caracterizados por el procedimiento de excitación de los átomos de los que tienen en común el estudio de las interferencias entre los niveles excitados, y ambos de aquéllos en que el seguimiento de la población de un estado se lleva a cabo por la detección de sucesos en coincidencia.

Pertenecen a la primera categoría los procedimientos que emplean el bombardeo con haces modulados de fotones, electrones o iones, como procedi

miento de excitación en sus dos versiones de modulación pulsada o sinusoidal, y los de perforación de hoja. A su vez, los métodos caracterizados por excitación pulsada difieren sustancialmente según la medida del decrecimiento de la emisión de la muestra que sigue a la abrupta interrupción de la excitación se haga por muestreo de la curva de emisión $I(t)$ subsiguiente y posterior reconstrucción (23), procedimiento económico y que proporciona un elevado ritmo de medida con emisores intensos, o por detección y acumulación de fotones individuales correlacionados con el tiempo transcurrido desde la excitación de la muestra (24,25), cuyas ventajas principales son la alta sensibilidad y precisión temporal limitada tan sólo por la resolución del fotomultiplicador empleado, mientras que en los métodos de excitación modulada sinusoidalmente (o según cualquier otra función periódica) la vida media del estado poblado por la excitación se puede deducir de la medida de la diferencia de fase entre los componentes fundamentales de las ondas excitadora y emitida (26,27), técnica casi en desuso en el momento presente, o de la medida del grado de modulación de la emisión, o de ambas (28,29). También se han desarrollado algunos métodos mixtos, como el descrito por Dorsey (30), en que la correlación de la excitación fluctuante al azar de un laser de onda continua con la emisión de la muestra genera una curva de decrecimiento equivalente a la producida en un experimento de excitación pulsada.

Resulta también de interés citar aquí el método desarrollado por Hieftje (31), basado en el análisis por radiofrecuencias del espectro $I(t)$ de emisión luminiscente excitado por una fuente de onda continua (por ejemplo, un laser) fluctuante, deduciendo la vida media del estado excitado de su efecto de filtro de pasa-baja, que determina una frecuencia de corte de las fluctuaciones.

De los métodos que se acaban de clasificar, el más directo es, probablemente, el consistente en excitar la población de un estado, detener abruptamente la excitación y observar su despoblación, ya que, de la combinación de las ecuaciones [2] y [3] se deduce:

$$N_j(t) = N_j(0)e^{-t/\tau_j} \quad [7]$$

Hasta los primeros años de la década de los 50 no era posible, sin embargo, realizar estas tres operaciones sino para el estado 2^3P del Hg (32),

debido a la imposibilidad de obtener fuentes súbitamente colapsables de in tensidad suficiente para permitir su detección y detectores rápidos que - produjeran una señal suficientemente intensa para su registro, junto a la ausencia de técnicas de registro con los tiempos de respuesta necesarios. Estos inconvenientes están, en la actualidad, superados.

La disponibilidad de láseres de colorante de longitud de onda variable ha supuesto un avance trascendental en la excitación fotónica (97) ya que, con las fuentes luminosas ordinarias (lámparas de cátodo hueco o de descarga (96)), la incertidumbre de la autoabsorción y el muy pequeño número de - estados excitados en cada pulso si se interpone la baja transmisión de una célula de Kerr, hacen poco útil esta técnica (48). Además, esta fuente de - excitación presenta virtudes específicas, como es su pequeño ancho de banda espectral ($\sim 10^{-2}$ nm), que permite excitar selectivamente (92) niveles muy puros (esta circunstancia, junto a la feliz casualidad de que las energías que separan los niveles de los complejos espectros de los elementos más pesados corresponden a las longitudes de onda proporcionables directamente - por estos láseres, convierte a la técnica en muy utilizada en la medida de vidas medias de estos elementos).

La excitación laser pulsada (33) puede utilizarse en montajes convencionales de coincidencias retardadas (34), utilizando láseres de impulsos o láseres de onda continua pulsada exteriormente (55), sobre átomos neutros - en cualquier estado de agregación, así como sobre haces iónicos (35). Se - puede aplicar a medidas en elementos de presión de vapor muy baja (36). Y, como aplicación más ampliamente difundida en los últimos años, permite reali- zar excitaciones selectivas en dos etapas, utilizando en la primera excita- ción un laser pulsado (37-43), un laser de onda continua (40), una lámpara resonante (44,45), una lámpara de radiofrecuencia (46) o una descarga (41-43). Además, los láseres de colorante pulsados son capaces de proporcionar pulsos de excitación muy estrechos, a la vez que potentes, permitiendo la - medida de vidas medias muy cortas, inferiores al nanosegundo (47). Por últi- mo, es posible estudiar niveles no resonantes excitando con impulsos laser intensos un nivel resonante superior, desde el que se pueblan los niveles - de interés por superradiancia (49,50).

En otra técnica, recientemente desarrollada (11), se excita el átomo - con un laser pulsado hasta el estado de interés, desde donde se fotoioniza con otro laser, asimismo pulsado, obteniéndose la vida media del nivel de -

la correspondencia de la corriente iónica producida por la fotoionización en función del tiempo transcurrido entre ambos pulsos laser, del que dependerá, naturalmente, la población del nivel excitado por el primer pulso en el momento de recibir el segundo.

Otro tipo de fuente fotónica que se ha revelado especialmente útil para la excitación de átomos en los últimos años es la que utiliza la radiación emitida por los electrones, de velocidad comparable a la de la luz, - confinados en las órbitas circulares de los sincrotrones y sus anillos de almacenamiento, prefiriéndose la radiación de estos últimos por ser más intensa y estable que la de los propios aceleradores. Esta radiación es muy intensa, continua y de amplio rango espectral, extendiéndose desde el infrarrojo hasta los rayos X blandos. Es muy direccional, polarizada y emitida en un vacío muy elevado, lo que la hace muy adecuada para estudiar transiciones situadas en el UV de vacío. En conjunción con técnicas de desplazamiento de fase o mixtas de coincidencias retardadas y aquéllas constituye el sistema ideal para la medida de vidas medias muy cortas, por debajo del picosegundo (51,52).

En el método de excitación fotónica modulada las fuentes suelen ser - las lámparas resonantes correspondientes o láseres de onda continua, externamente modulados por artificios electroópticos, como las células de Kerr o de Pockels (53), acustoópticos, como las redes de difracción ultrasónicas (54), o incluso mecánicos, cuyo único interés actual es, aparte su valor histórico, su empleo en la zona del UV de vacío.

Tanto en el caso de la excitación fotónica pulsada como de la modulada, si la frecuencia de modulación coincide con la que separa dos subniveles Zeeman del átomo excitado, la curva de caída que se obtiene está a su vez modulada por la resonancia que se establece entre estos subniveles, lo que se evita anulando el campo magnético terrestre mediante un juego de bobinas de Helmholtz centrado en la muestra (56).

En forma análoga a lo expuesto para la excitación fotónica, también - la excitación por electrones puede llevarse a cabo mediante haces pulsados o modulados sinusoidalmente (57), y, además, por descarga eléctrica. Frente a la principal ventaja de la excitación fotónica, su selectividad, la - excitación electrónica presenta las de su versatilidad, ya que, al ser posible variar su energía en un amplio rango, puede excitar tanto los esta-

dos ópticamente permitidos como los prohibidos e ionizar al tiempo que excitar, así como su mayor facilidad de modulación a altas frecuencias. Sus dos errores sistemáticos más importantes, derivados de su falta de selectividad son la aparición de cascadas (población indirecta del estado de interés por transiciones desde estados superiores poblados por el haz o la descarga) y la mezcla de líneas. El primero, que será más ampliamente considerado en la sección 1.6, puede, en principio, obviarse empleando electrones cuya energía no supere apenas la del estado que se desea poblar, y el segundo, empleando resoluciones espectrales suficientes. El método de excitación pulsada y coincidencias retardadas es aplicable a la determinación de vidas medias en el rango del nanosegundo al microsegundo, requiriendo precauciones especiales cuando la vida media del estado de interés excede de $1 \mu s$, ya que entonces la vida media es comparable al tiempo que media entre las colisiones interatómicas en la muestra y al de emigración del átomo excitado fuera de la región de observación (58).

Examinemos ahora brevemente las peculiaridades que presentan los métodos de excitación por electrones según el rango de su energía.

Los métodos con electrones de baja energía ($E < 200 eV$) se emplean habitualmente utilizando haces pulsados y técnicas de coincidencias para el análisis de la emisión fluorescente. Su primera reseña data de 1954 (59,60), siendo desarrollada por Campos (61) su versión moderna, que se expone en detalle en la sección 1.3. Las técnicas de medida empleadas en conjunción con estos procedimientos de excitación suelen ser la observación directa de la caída de la intensidad fluorescente en osciloscopio rápido (62) y, con mayor frecuencia, la de coincidencias diferidas con conteo de fotones individuales, convertidor de tiempo en amplitud y analizador multicanal (61), tal como se presenta en la sección 1.3.

Algunos autores (63-65,57) han empleado haces modulados sinusoidalmente y desplazamiento de fase (96), pero el mayor inconveniente de esta técnica radica en la imposibilidad de obtener así vidas medias absolutas, ya que los desplazamientos de fase han de medirse en relación a los originados en transiciones conocidas.

Los dos inconvenientes principales de la excitación con electrones de baja energía son las cascadas, ya mencionadas y sobre las que se volverá con mayor detalle en la sección 1.6, y la insuficiente sensibilidad para

trabajar simultáneamente con la resolución espectral necesaria para resolver líneas de frecuencias muy parecidas y con las bajas presiones que es preciso emplear para eliminar la desexcitación colisional y el atrapamiento resonante, problemas que serán considerados en las secciones 1.4 y 1.5, respectivamente.

La excitación mediante haces electrónicos de energía controlada con precisión, cuyas primeras reseñas se deben a Bennett y col. (13,66) puede obviar el problema de las cascadas, si se ajusta la energía de los electrones a un valor comprendido entre la del estado de interés y la del estado origen de la cascada que puebla indeseablemente a aquél, pudiendo lograrse una excitación selectiva. Sin embargo, las bajas secciones eficaces de excitación a estas energías (pocos eV) obligan al diseño de cañones de electrones muy especiales, como el de Bennett (13), con 20 cm de longitud y recubierto de óxido. En general, los problemas que presenta el diseño de estos cañones para cada caso son enormes, ya que, por ejemplo, es muy limitado el número de átomos que pueden excitarse empleando cátodos de óxidos, por su fácil envenenamiento.

Aunque las secciones eficaces de excitación de los estados atómicos alcanzan sus valores máximos para una energía de los electrones situada entre un valor próximo a la energía del estado y algunos centenares de electronvoltios más, el producto de la sección eficaz y la corriente de excitación se presenta a energías mucho más elevadas, debido a las limitaciones de carga espacial en los cañones de electrones (67). Por ello, la excitación con electrones de alta energía (varios KeV) se revela como una técnica muy poderosa ya que, además, la elevada intensidad de la fluorescencia así producida permite emplear resoluciones espectrales muy altas, eliminando o reduciendo mucho los errores sistemáticos debidos a mezcla de líneas, decrecimiento colisional y autoabsorción resonante. Permanece el problema de las cascadas, debido al carácter no selectivo de la excitación, y ello hace más adecuado el método para el estudio de moléculas, en que las reglas de selección rotacionales, los factores de Franck-Condon y el menor número de estados electrónicos disminuyen considerablemente el número de transiciones posibles y, por tanto, las cascadas. Aún así, el método es muy valioso en átomos en que el problema de las cascadas no sea de mayor importancia y se puedan analizar posibles componentes de la disminución temporal de la población del estado en estudio por los procedimientos que

se considerarán en las secciones 1.3 y 1.6, extrayendo, incluso, valiosa - información sobre los niveles superiores de las componentes de cascada.

Otra ventaja del método de excitación por haces electrónicos de alta energía es la posibilidad de estudiar estados de iones de elevada carga, - que se producen con facilidad en el bombardeo de la muestra por los electrones.

El último grupo de métodos caracterizados por la excitación electrónica está constituido por los que emplean la descarga, bien por radiofrecuencia, sin electrodos, bien pulsada en cátodo hueco. La principal ventaja de estos métodos sobre los ya estudiados consiste en evitar el cátodo caliente, siempre susceptible de reacción con los átomos en estudio.

Frente a esta ventaja, la excitación por descarga presenta el inconveniente de que en la misma se producen plasmas muy calientes, en que la distribución de velocidades de electrones e iones es muy amplia, produciéndose un gran número de colisiones y siendo muy rápido el escape de las especies excitadas del campo de observación, causas ambas que restringen su aplicación a la medida de vidas medias cortas. Además, las características del plasma son muy dependientes de la densidad del gas, no cumpliéndose la dependencia lineal de la vida media con esta densidad (cinética de Stern-Volmer), lo que introduce gran inseguridad en la extrapolación a presión nula de las medidas realizadas a las presiones experimentales.

La excitación atómica por impacto de partículas no está restringida - al impacto de electrones, sino que también es posible, y, en ocasiones, de seable utilizar otras partículas, fundamentalmente protones (68) pero también iones (69). En particular, la técnica se ha revelado muy útil para la medida de vidas medias de sólidos de presión de vapor muy baja bombardeando los blancos sólidos con iones pesados de alta energía [como los iones A^+ de 400 keV empleados por Ramanujam en sus medidas de vidas medias del uranio (12)] y observando la luz emitida por las partículas arrancadas del sólido se puede obtener su espectro y, pulsando el haz iónico, se pueden - medir las vidas medias de sus estados mediante la técnica común de coincidencias difer-idas entre la señal de la pulsación y los fotones observados.

El último método de los caracterizados por el procedimiento de excitación, según la clasificación de Imhof y Read (22), es el de interacción de

haz de iones-hoja de carbono. En él, los iones de ^{elevada} energía (20 keV-400 MeV) producidos por un acelerador de van de Graaff son analizados por un deflector magnético, haciéndose incidir la fracción de interés sobre una fina lámina de carbón, que atraviesa tras haber sufrido una elevada proporción de sus iones excitaciones, e incluso ionizaciones, cuya relajación es la causa de la emisión luminosa del haz iónico emergente de la hoja. Conocida la velocidad de los iones del haz, la vida media de su estado excitado puede obtenerse del análisis de la curva de desexcitación $I(t)$ para una longitud de onda determinada, que aquí se corresponde con una función $I(x)$, de la distancia entre el punto de observación y la hoja, origen de la excitación (70-72). Las principales ventajas del método consisten en la posibilidad de ser aplicado al estudio de estados de ionización muy altos de la mayoría de los elementos, que además se estudian con un elevado grado de pureza química e isotópica como consecuencia del análisis magnético del haz, y en el alto vacío en que se produce la desexcitación que reduce a términos despreciables los efectos de colisiones y autoabsorción y permite realizar medidas en la región del UV de vacío.

Curtis (20) y Cocke (73) son los autores de sendas recopilaciones sobre el estado actual del método de interacción de haz de iones-hoja de carbono.

El segundo gran grupo de métodos de medida de vidas medias, siempre según la clasificación de Imhof y Read (22) es el caracterizado por el estudio de las interferencias entre los niveles excitados, entre los que destacan las técnicas de cruzamiento de niveles y las de resonancia doble. Estos métodos son, sin embargo, tan solo utilizables para la medida de vidas medias de niveles resonantes.

Los métodos de cruzamiento de niveles (74) se basan en la observación de la porción de valores del campo magnético aplicado a un átomo, cuyos niveles de estructura hiperfina (resultante de la interacción entre los momentos magnéticos J e I -éste último debido al spin nuclear-) se desdoblan por su efecto, en que se produce interferencia entre las transiciones que tienen como niveles superiores los que se cruzan, porción estrechamente ligada a las respectivas vidas medias de estos niveles, que determinan sus anchuras naturales de banda. Esta observación puede llevarse a cabo por diversos medios, siendo, quizá el más conocido el de la medida de la despola

rización de las líneas (efecto Hanle) (75-79, 94, 95).

La resonancia doble consiste en la excitación simultánea de un átomo inmerso en un campo magnético por dos radiaciones: una de ellas, óptica, - resonante con una transición entre el estado fundamental y uno excitado, y la otra, de radiofrecuencia o microondas, resonante con la transición entre dos subniveles Zeeman de ese estado excitado. Naturalmente, la variación de esta segunda (o del campo magnético) provoca variaciones de la polarización y de la distribución angular de la intensidad de la emisión óptica fluorescente, lo que permite detectar los diversos subniveles magnéticos de la estructura hiperfina, cuya anchura es la natural, inmediatamente ligada a la vida media del estado, si se extrapola a valor nulo del campo de radiofrecuencia, que tiende a ensanchar adicionalmente las líneas observadas (80).

El excelente acuerdo entre ambos métodos, resonancia doble y cruzamiento de niveles, ha sido puesto de manifiesto por Gallagher y Lurio (93) midiendo la vida media de un mismo nivel por ambos.

Por último, puede obtenerse también información directamente ligada a la vida media de dos estados correlacionados en alguna forma, tales como - los involucrados en una experiencia de resonancia doble o cruzamiento de - niveles, o entre subniveles Zeeman de un nivel hiperfino, entre niveles hiperfinos o, incluso, finos, que interfirieran originando oscilaciones temporales de la emisión luminosa que se conocen como batidos cuánticos (22).

El tercero y último de los grupos de métodos de medida de vidas medias es el de los métodos de coincidencias, de los que se excluyen aquí - formalmente los métodos en que se detecta un fotón en coincidencia diferida con un impulso fotónico o electrónico excitador, con origen exterior al sistema atómico en estudio, métodos recogidos en el grupo de los caracterizados por el sistema de excitación. Quedan así reducidos los aquí llamados métodos de coincidencias a dos, en que se registran las coincidencias diferidas entre la observación de sendos sucesos originados en un átomo.

El primero se basa en la observación del tiempo transcurrido entre la detección de dos fotones, de longitudes de onda diferentes, procedentes de la desexcitación en cascada de un solo átomo, sirviendo el impulso producido por el fotomultiplicador al detectar el primero como origen de tiempo -

de un convertidor tiempo-amplitud, mientras que el segundo, que corresponde a la transición en estudio, se conduce al mismo convertidor como impulso de parada. La excitación puede llevarse a cabo con un haz continuo de electrones de baja energía. La principal ventaja de este método estriba en la completa evasión de los efectos de las cascadas, y su principal inconveniente en la exigencia de que el estado cuya vida media se desea obtener - deba estar ligado al menos a un estado superior y a otro inferior por transiciones cuya longitud de onda esté dentro del rango de los detectores fotónicos disponibles.

El segundo método es el de coincidencias electrón-fotón (81), en que el estado de interés se excita con un haz electrónico monocromático de energía bastante mayor que la del estado y conocida, analizándose por energía los electrones dispersados en una cierta dirección por las colisiones inelásticas con los átomos de la muestra, que así se excitan, y seleccionando aquéllos cuya diferencia de energía con los del haz excitador corresponde exactamente a la energía del estado de interés (lo que los identifica como excitadores a ese estado de los átomos con los que han entrado en colisión) para, una vez amplificados en un multiplicador de electrones, servir de señal de comienzo en un convertidor tiempo-amplitud cuya señal de parada procede del detector de los fotones emitidos en la desexcitación de los átomos (82-84). Este método, como el anterior, presenta la ventaja de obviar el efecto de las cascadas y, sobre el anterior, de una mayor eficacia en la detección del electrón dispersado que en la del fotón de población del nivel en estudio, lo que mejora la relación señal:ruido y, sobre todo, de poder aplicarse a un mayor número de estados, al eliminarse la limitación de que exista una transición pobladora del nivel con una longitud de onda comprendida entre límites estrechos.

En una variante de este método, utilizada para medir las vidas medias de estados vibracionales de iones moleculares (85-87), la especie en su estado fundamental se excita mediante un haz fotónico monocromático, midiendo se las coincidencias entre los electrones de energía nula procedentes de la fotoionización y los fotones fluorescentes emitidos en la desexcitación, determinándose el origen del fotón fluorescente por su coincidencia con un electrón que ha abandonado la especie fotoionizada sin tomar energía del fotón incidente, lo que implica que el ión resultante ha quedado en el estado

energético unívocamente determinado por esta energía.

Finalizado el rápido examen de las diferentes técnicas en uso para la medida de vidas medias de estados atómicos, en la figura 1, tomada de una comunicación de Penkin (88) se presenta la distribución absoluta y porcentual del número de trabajos sobre el tema aparecidos - hasta octubre de 1977, donde puede observarse el claro predominio del efecto Hanle y coincidencias retardadas como técnicas más utilizadas hasta ese momento.

Respecto de las recopilaciones existentes relacionadas exhaustivamente por Fuhr y otros (91), son de destacar las de Foster (14) Wiese (89), Corney (17) y Ziolk (90) entre las que recogen descripciones detalladas de la mayoría de las técnicas utilizadas en la actualidad y la propia publicación de la NBS citada (91) como relación completa de todas las medidas publicadas hasta Octubre de 1977.

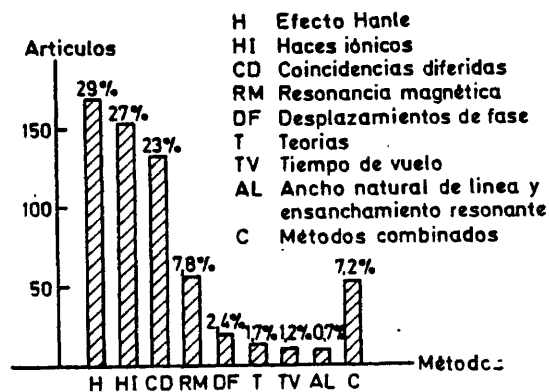


Fig. 1

1.3 EXCITACION POR IMPULSOS ELECTRONICOS DE BAJA ENERGIA Y METODO DE COINCIDENCIAS DIFERIDAS

Desde las primeras medidas directas del decrecimiento radiativo de un átomo excitado, llevadas a cabo precisamente por excitación con un haz electrónico controlado por rejilla y una técnica de cuenta de fotones individuales (60), este procedimiento se ha revelado como uno de los más versátiles y empleados en las tres últimas décadas, como se ha visto en la sección 1.2. En ésta se examinará el método con algún detenimiento, aunque sin presentar el sistema concreto utilizado en las medidas realizadas en este trabajo, que será expuesto en el capítulo 2.

El procedimiento de medida elegido en este trabajo consiste en la excitación de una muestra gaseosa estática por bombardeo con un impulso de electrones mediante la aplicación a una rejilla intercalada entre el cátodo emisor de los electrones y el ánodo en cuyo interior se producen las colisiones electrón-átomo productoras de las excitaciones, y que se halla permanentemente polarizada negativa para cortar la corriente electrónica, de un impulso positivo tal que anule o invierta su polaridad, permitiendo el paso del haz electrónico a su través hasta el interior del ánodo, en que las colisiones de los electrones con los átomos del gas que se desea estudiar provocan la excitación, e incluso ionización, en su caso, de estos últimos. Esta excitación, mantenida durante un breve lapso de tiempo (algunos nanosegundos) origina una cierta población, no selectiva, de muchos estados del átomo. Para fijar ideas, llamaremos $N_j(0)$ a la población del nivel j en el instante en que la excitación se interrumpe bruscamente. A partir de este momento, todos los átomos excitados experimentarán una o más transiciones, radiativas o no, perdiendo energía hasta alcanzar su estado fundamental. Definida la vida media del estado j como se expuso en la sección 1.1, la población de este estado sufrirá una evolución temporal como la descrita por la ecuación [4] (debe hacerse notar que durante la excitación también se producen relajaciones, pero aquélla, englobable en el término $Q(t)$ de la ecuación [4], hace $dN_j/dt > 0$, mientras que, al desaparecer la causa excitadora, se torna $dN_j/dt < 0$). A su vez, el número de fotones de una longitud de onda determinada emitidos por la muestra gaseosa es proporcional al número de átomos excitados en el estado ligado a otro inferior por una transición de esa longitud de onda, por lo que la evolución -

temporal de la población de un nivel puede seguirse por la evolución temporal del número de fotones emitidos por transiciones desde ese nivel.

Esta evolución puede seguirse mediante la recogida por un fotomultiplicador del primer fotón emitido tras la interrupción del impulso excitador. La probabilidad de que un átomo se desexcite en el momento t es igual a la de que transcurra el tiempo t desde la excitación hasta la emisión del fotón. Por tanto, si se almacenan los intervalos de tiempo t en un dispositivo bidimensional, el histograma de $n(t)$ se corresponderá exactamente con la curva de desexcitación del estado, que en el caso más favorable tendrá la forma de la ecuación [7] y en el más general la de la ecuación [4], que requerirá el conocimiento de las condiciones e interferencias del método que, aparte el problema de las colisiones, representado por el 2º término del 2º miembro, y que se estudiará en la sección 1.4, configuran el 3º término, algunos de los cuales se considerarán en esta sección, dejando los más caracterizados para las secciones 1.5 y 1.6.

Bien definida la función dN_j/dt no resta sino proceder al análisis, con frecuencia automatizado, de la curva experimental para extraer de ella la vida media del estado considerado, objetivo de todo el proceso.

Esta es, a grandes rasgos, la descripción del método cuyas etapas se pretenden examinar en esta sección.

La primera operación en el proceso cuyas líneas maestras acabamos de describir consiste en la excitación de la muestra gaseosa por un haz electrónico pulsado. El bombardeo con electrones es un método de excitación de átomos ampliamente difundido en la Física, particularmente para la obtención de espectros (100) y para la medida de vidas medias de estados (101), y no restringido a muestras estáticas, aunque éste sea el caso más habitual, pudiendo consistir la muestra en un haz atómico producido por un horno diseñado a propósito (102); es el caso de los experimentos de cruzamientos de haces (103). El margen de su eficacia se analiza a través de las funciones de excitación, en que la variable es la energía de los electrones, distinguiéndose las funciones de excitación directa (población de un estado por las colisiones electrón-átomo), óptica (en que se incluye la posible población por cascadas desde niveles superiores) y aparente (en que no se considera la anisotropía de la emisión respecto de la dirección definida por el haz electrónico). La transferencia de energía por colisiones y

la autoabsorción pueden originar dependencia de las funciones de excitación con la presión en el proceso de su medida, pero es una dependencia in deseable puesto que las funciones de excitación se definen realmente para el sistema átomo-electrón aislado (104). Sobre este aspecto existen excelentes recopilaciones experimentales (105) y trabajos de cálculo teórico - (106).

A efectos prácticos, sin embargo, ha de tenerse muy en cuenta que las funciones de excitación se definen por unidad de corriente electrónica, - por lo que la mayor densidad de excitación no tiene por qué obtenerse con electrones de la energía en que la función de excitación alcanza su valor máximo, sino para el valor máximo del producto de la función de excitación y la corriente electrónica, como se comentó en la sección 1.2.

Otro aspecto interesante de las funciones de excitación, poco explotado, es la posibilidad de emplear la variación de la función de excitación con la energía de los electrones, característica para cada estado de un - átomo, para minimizar las cascadas y, eventualmente, identificar sus oríge nes (107).

Los dispositivos encargados de proporcionar estos haces electrónicos, - no consideramos los electrones termalizados producidos en una descarga, que proporcionan elevadas intensidades pero que son poco usados en estos - experimentos por la imposibilidad de lograr una interrupción suficientemen te rápida de su bombardeo (108), son los comunmente llamados cañones de - electrones que, en conjunción con algún electrodo acelerador, suministran una emisión de electrones de energía aproximadamente definida. Su diseño - es muy variado, desde el más sencillo, consistente en un filamento, una re ja y un ánodo, versión ampliamente difundida con los fines más diversos en el estudio de las interacciones entre electrones y átomos (109), pasando - por los cañones multietapa (110-112), que permiten un mejor control del haz en la región blanco a expensas de la intensidad, hasta los más sofisticados con cátodo de calefacción indirecta (103,177). El primero consiste, co mo ya se ha apuntado, en un filamento, denominación genérica para una va riada gama de elementos de tungsteno u otro metal similar que, al calentar se por el paso de una corriente eléctrica, en un vacío elevado o atmósfera no oxidante, emite electrones por efecto termoelectrónico (113), una reji lla, normalmente construída con hilo de tungsteno y que desempeña el impor

tantísimo papel de controlar el paso a su través del haz de electrones proporcionado por el filamento mediante la polarización adecuada en cada momento, exactamente como lo haría en una válvula triodo, y un ánodo acelerador y recolector de los electrones a los que la reja franqueó el paso y - dentro del cual, por lo común, tiene lugar el bombardeo del blanco. La diferencia de potencial entre filamento y ánodo determina la energía aproximada de los electrones a su llegada al seno del segundo.

Además de este diseño elemental, a la vez el más ampliamente difundido y que será el empleado en este trabajo, se han desarrollado, como ya se ha dicho, otros muy diversos y más o menos ingeniosos casi siempre con el fin de obtener una mayor densidad de excitación. Este objetivo puede lograrse aumentando la emisividad del cátodo por disminución de la función de trabajo del tungsteno o molibdeno (metales más comunmente empleados en la confección de cátodos) empleando cátodos de óxido (114), planos (60) o con diversas configuraciones (115-119), o filamentos de tungsteno toriado (120), pero debe tenerse en cuenta que los primeros no son utilizables en presencia de las numerosas especies atómicas y moleculares que envenenan su superficie, como el oxígeno, el manganeso y el hierro, y que los segundos pierden rápidamente el torio migrado a su superficie (y que es el responsable de la disminución de la función de trabajo) bajo el intenso bombardeo catiónico que se produce ya a las presiones de medida usuales. Especial interés revisten también el sistema invertido de Holzberlein (121-123) y el de Copeland y Fowler (124-125), en que se obtiene mayor densidad de excitación por un mejor aprovechamiento de los electrones emitidos por un cátodo más o menos convencional. En el sistema diseñado por Holzberlein, - un cátodo cilíndrico de níquel recubierto de óxido se calienta por inducción a su temperatura de emisión; dentro del cátodo y muy cerca de él, un número variable de rejillas cilíndricas y coaxiales constituyen un espacio libre de campo (jaula de Faraday) cuya tensión respecto al cátodo (el conjunto de rejillas constituye el ánodo del sistema) determina la energía de los electrones que, si la luz de las rejillas es suficientemente grande, pueden - recircular por el interior del ánodo en un movimiento de vaivén que acabará en una colisión inelástica con un átomo blanco o con el ánodo mismo. - Las ventajas adicionales de este sistema son la ausencia de efectos inductivos en la reja-ánodo, que permite cortes de excitación de menos de 0,25 ns, y la elevada temperatura que se alcanza en el interior del cátodo, que

constituye así un verdadero horno en que muchos elementos, incluso metálicos, pueden vaporizarse y así ser estudiados (126). En el sistema de Copeland y Fowler, la jaula de Faraday anódica del dispositivo anterior se sustituye por un rodillo colector, provocándose una descarga entre este ánodo y el cátodo cilíndrico, que se mantiene frío (utilidad para el estudio de moléculas termolábiles) o caliente por inducción (el empleo de cátodos de tungsteno sin recubrimiento permite estudiar elementos que envenenarían los cátodos de óxido). La presión de medida debe ser bastante alta en este sistema (10^{-2} - 10^{-1} torr) y la existencia de efectos inductivos limita el tiempo de corte de la excitación, que depende también de la presión del gas y es del orden de 10 ns.

Hasta aquí la producción de haces electrónicos. Su pulsación, esto es la constrictión en el tiempo de estos haces a ciertos intervalos perfectamente definidos puede encomendarse a diversos dispositivos, como tiratrones, relés de contactos de mercurio, etc., dependiendo de la configuración del sistema productor del haz. Para la configuración filamento-reja-ánodo, los impulsos de electrones se logran aplicando impulsos positivos de tensión a la reja permanentemente polarizada negativa, como ya se ha dicho, - con lo que el problema de la producción de impulsos electrónicos abruptos se traduce en el de la producción de impulsos eléctricos abruptos, resuelto, por ejemplo, por el circuito biestable que se describe en la sección 2.2 de esta Memoria.

En este punto, es oportuno destacar que del tiempo de corte de la excitación dependerá la definición del tiempo $t = 0$ en la ecuación [7] y, - por tanto, su validez. En todo caso, este tiempo debe ser muy inferior al parámetro τ que se desea medir, y si aquel valor no fuera despreciable - frente a éste, habrá de recurrirse a procedimientos analíticos de corrección, que se expondrán más adelante en esta misma sección.

Excitada la muestra, la siguiente etapa en el proceso de medida consiste en observar la evolución de la intensidad de la radiación emitida - por una desexcitación entre dos estados concretos, el superior de los cuales es el que se pretende estudiar.

El método más directo consiste en la visualización de la curva de decrecimiento de la intensidad emitida por la muestra en un osciloscopio rá-

pido (tiempo de respuesta, 0'2 ns), en tiempo real, pero este procedimiento sólo es aplicable, de hecho, a las transiciones muy intensas observadas en fuentes muy luminosas (121), debido a la baja ganancia del osciloscopio. La sensibilidad se multiplica por cinco, sin embargo, si se emplea en su lugar un osciloscopio de muestreo (127,23), que acumule las intensidades repetidamente medidas en diferentes intervalos de tiempo, con lo que se mejora la estadística de la curva de caída reconstruida de este modo. Este método es aplicable, en principio, a la medida de vidas medias del orden del nanosegundo y del microsegundo, pero realizando el muestreo y su análisis por ordenador y usando desconvolución programada, se pueden medir vidas medias en el rango del nanosegundo y sub-nanosegundo (128). Sus ventajas son el bajo precio del equipo necesario y la elevada velocidad de medida para emisores intensos.

Este método, sin embargo, ha sido en la actualidad casi completamente sustituido por el de cuenta de fotones individuales (129,130), que es el que fundamentalmente se emplea en estrecha coordinación con la técnica de coincidencias diferidas. El método, cuya medida principal es el intervalo de tiempo que media entre la excitación y la llegada al detector de un fotón individual, es aplicable, en principio, a la medida de vidas medias comprendidas entre 1 ns y 1 μ s, aproximadamente, como el de muestreo, pero puede extenderse a vidas medias mayores, como más adelante se comentará, y tiene como ventajas principales su alta sensibilidad y una incertidumbre temporal limitada únicamente por la dispersión del tiempo de tránsito del fotomultiplicador. Fue iniciado por Heron y col. (60) y desarrollado por otros autores (13, 61, 110, 123, 131).

Naturalmente, tanto en la técnica de fotones individuales como en la de muestreo, un elemento crítico en la medida de tiempos tan breves como los que se pretende observar es el fotomultiplicador que debe discriminarlos. Al tiempo, la mayor sensibilidad del método de cuenta de fotones individuales tiene su origen en una característica del funcionamiento de estos detectores, que se pasa a exponer. La amplitud del impulso proporcionado por un fotomultiplicador como respuesta a la llegada a su fotocátodo de una cierta intensidad luminosa es proporcional al número de fotones recibidos en el período de muestreo. Sin embargo, el número de impulsos espúreos (fondo) es desproporcionadamente grande frente al de verdaderos (originados por fotones externos) cuando se consideran los impulsos de amplitud -

muy grande o muy pequeña (fig. 2), debido a los impulsos espúreos origina-

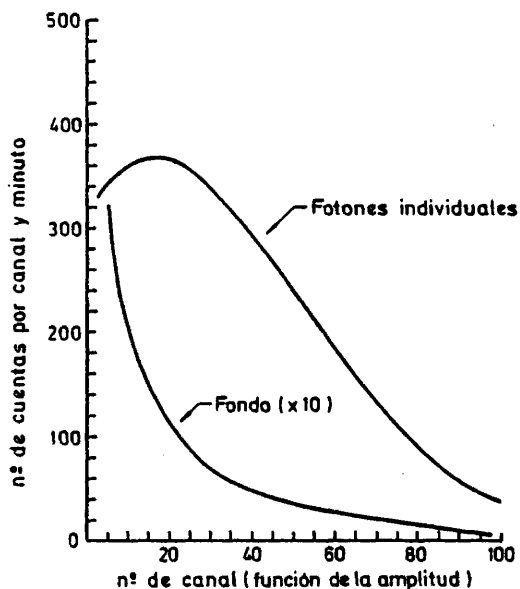


Fig. 2

entonces, en cada período de muestreo del fotomultiplicador no se recogerá más que un fotón, como máximo, y cada impulso emergente del fotomultiplicador revelará la detección de un fotón "individual".

A su vez, la intensidad luminosa máxima en que se cumplirá esta condición de individualización de fotones y, sobre todo, la discriminación temporal que determinará la precisión de medida de los cortos períodos de tiempo que se han de observar en la técnica que se considera, dependen de la extensión del período

dos por la interacción de la radiación incidente con la ventana (fluorescencia) en el primer caso y a la emisión de los díodos en el segundo. Por tanto, la sensibilidad del fotomultiplicador se aumenta mucho si se eliminan los impulsos grandes y pequeños y se cuentan los demás, en lugar de integrar la señal completa (fig. 3) en una medida directa. Para que esta cuenta de impulsos guarde alguna relación con la intensidad es preciso conocer el número de fotones a que corresponde cada impulso, condición que se cumple si la intensidad luminosa recibida por el fotomultiplicador es muy baja, ya que,

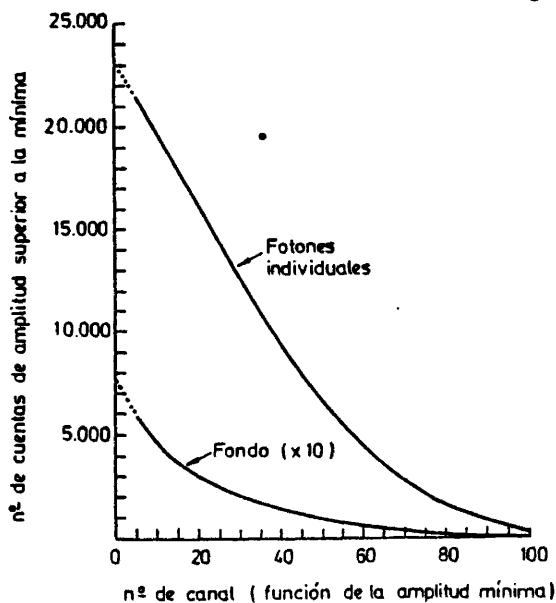


Fig. 3

do de muestreo del fotomultiplicador y de la dispersión con que se repita este valor, supuesta cumplida la condición de individualización. La primera está determinada por el tiempo de tránsito de los electrones en la secuencia de los electrodos del fotomultiplicador, y la segunda por su dispersión. En los mejores fotomultiplicadores convencionales (de dínodos discretos), el tiempo de tránsito oscila entre 30 y 50 ns (132) y su dispersión entre 0'3 y 0'5 ns (133,134), aunque algunos presentan dispersiones de tan solo 0'1-0'2 ns (96), produciendo impulsos con períodos de crecimiento entre 2 ns, aproximadamente, en fotomultiplicadores con sistemas lineales de dínodos enfocados (sistemas que tienen mayores campos directores entre dínodos), y 10 ns, en sistemas no enfocados (que presentan, en cambio, la ventaja de una ganancia menos críticamente determinada por la distribución de tensiones entre los dínodos). En general, teniendo en cuenta que una buena parte de la dispersión en el tiempo de la llegada al ánodo de los electrones provocados en un fotomultiplicador por impulsos luminosos muy breves se debe a la dispersión en el tiempo de los electrones que llegan al primer dínodo procedentes del fotocátodo, y que esta dispersión disminuye al aumentar la tensión entre ambos, es recomendable emplear tubos con esta tensión máxima para la medida de impulsos rápidos (como los fotones). Además, debe tenerse en cuenta que con bajos niveles de iluminación y a altas frecuencias es deseable una máxima ganancia en el primer dínodo, que depende mucho de la adecuación y estabilidad de la tensión aplicada entre éste y el fotocátodo, recomendándose, a efectos de estabilidad, el empleo de un diodo Zener entre estos electrodos.

En cualquier caso, el enmascamiento de la mayor parte de la ventana del fotocátodo, dejando libre el centro, es una medida que contribuye a disminuir la dispersión del tiempo de tránsito, mejorando la resolución del fotomultiplicador, aunque esta precaución es innecesaria en los tubos de menor dispersión intrínseca (135).

Una alternativa interesante a los fotomultiplicadores convencionales de dínodos discretos cuando se requiere una respuesta más rápida la constituyen los fotomultiplicadores de placa microcanal (132), con un tiempo de tránsito de unos 5 ns y una resolución de menos de 0'2 ns. Pero estos fotomultiplicadores, frente a estas ventajas y a la constituida por su bajo nivel de ruido (menos de 1 KHz a máxima ganancia en la oscuridad), presentan los inconvenientes de una eficacia cuántica y una ganancia ba-

jas. Además, en sus primeras versiones, la ganancia disminuía un orden de magnitud tras 100-200 horas de funcionamiento, por deterioro del fotocátodo; en versiones posteriores, se prescriben tensiones menores y se obtiene menor ganancia (136).

Otros aspectos de los fotomultiplicadores que deben tenerse en cuenta cuando se utilizan en la detección de fotones individuales son los referentes a la corriente de oscuridad y la eficacia cuántica de su fotocátodo. La corriente de oscuridad, cuya minimización maximizará la relación señal:fondo de la medida, está originada principalmente por la emisión termoelectrónica del fotocátodo que, en las proximidades de la temperatura ambiente, obedece aproximadamente a la ley de Richardson:

$$I_t = 1,20 \cdot 10^2 T^2 e^{-1,16 \cdot 10^4 \phi_t/T} \quad [8]$$

siendo I_t la componente térmica de la corriente en la oscuridad (en $A \cdot cm^{-2}$), T la temperatura absoluta del tubo y ϕ_t la función de trabajo del material del cátodo. Según esta expresión, la refrigeración del fotomultiplicador reduce su corriente de oscuridad, y como ejemplo de ello se ha comprobado que el enfriamiento de un cátodo triálcali desde la temperatura ambiente a $0^\circ C$ divide por 16 la componente térmica de la corriente de oscuridad. El enfriamiento a $-40^\circ C$ (nieve carbónica) elimina esta componente casi por completo en todos los cátodos excepto en los del tipo $AgOCs(S1)$. Bajo esta temperatura, la corriente residual en la oscuridad se debe, en parte, a los fotones de Cerenkov producidos en la ventana por los electrones β originados en la desintegración del K^{40} y otros materiales radiactivos contenidos en el vidrio, por lo que el empleo de fotomultiplicadores con ventana de cuarzo, que contiene menos elementos radiactivos, o con ventanas más pequeñas, reduce la corriente en la oscuridad de los fotomultiplicadores enfriados.

Respecto de la eficacia cuántica del fotocátodo de un fotomultiplicador, cuyo valor típico es de 0'2 electrones primarios/fotón incidente, cabe decir que depende mucho del tipo de fotomultiplicador (en los fotomultiplicadores de la marca EMI oscila entre 0'0004 y 0'27), mostrándose preferible a los fines perseguidos el que la presente mayor, dentro del tipo de fotomultiplicador necesario.

Los tipos de fotomultiplicador están caracterizados en buena parte - por su respuesta espectral, característica realmente de la composición de su fotocátodo. En general, trabajan en la zona visible del espectro, vieniendo limitada su respuesta hacia el rojo por la función de trabajo termiónica del fotocátodo, que disminuye con su función de trabajo fotoelectrónica, aumentando mucho la corriente de oscuridad, lo que exige su enfriamiento, y hacia la zona UV por el material de la ventana, por lo que - esta respuesta es más amplia en los fotomultiplicadores con ventana de - cuarzo que en los que la tienen de vidrio.

La temperatura de trabajo del fotomultiplicador, importante en el estudio de elementos de baja presión de vapor, está limitada, en general, - por la redeposición del cesio que contienen la mayoría cuando se eleva por encima de 60°C, con efectos desastrosos para el tubo, y por su resistencia mecánica, sobre todo en los tubos provistos de ventana de cuarzo, siendo - recomendable, si la temperatura de trabajo es muy baja, la utilización de zócalos de terminales mecánicamente inconexos. No obstante, existen fotomultiplicadores especialmente concebidos para funcionar a temperaturas elevadas, con fotocátodo de Na_2KSb , que pueden llegar hasta 150°C, aunque con reducción de su vida útil. Por supuesto, toda temperatura de trabajo situada sobre la temperatura ambiente determina un aumento correlacionado de la corriente en la oscuridad.

Por último, es importante resaltar la precaución necesaria en el uso de fotomultiplicadores gasificados y viejos, que pueden falsear las determinaciones de vidas medias por cuenta de fotones individuales. Este peligro puede ser considerable con fotomultiplicadores de algunos años de vida, por los pulsos espúreos posteriores a la detección de fotones, e incluso - por posibles caídas fotónicas directas en el helio difundido a través del vidrio del tubo (137). No obstante, la vida útil de los fotomultiplicadores puede extenderse almacenando los tubos en desuso en un envoltorio con nitrógeno o en vacío, con lo que se invierte el proceso de difusión. También es favorable el almacenamiento en un refrigerador, dada la fuerte dependencia con la temperatura de la constante de permeabilidad.

Respecto de la extracción de la señal del fotomultiplicador, y teniendo en cuenta que se trata de una señal pulsada, es recomendable extraerla del ánodo a través de un condensador, con lo que se podrá aplicar una alta

tensión positiva al ánodo dejando el fotocátodo (y toda la superficie del tubo en contacto con él) a masa; la señal pulsada del ánodo, tras atravesar el condensador, puede continuar ya su camino asimismo a potencial de tierra.

Finalizada la discusión de las peculiaridades del detector generalmente empleado en la correlación temporal de fotones individuales, debe reseñarse aquí el desarrollo de un método híbrido de éste y el de muestreo que llega a rebajar el límite de resolución, que en ambos métodos "puros" se situaba en algunos nanosegundos, hasta ± 10 ps. En su versión más sencilla (138,139), el método aún conserva la simplicidad y relativa economía del muestreo y la sensibilidad de la cuenta de fotones, estando limitado el tiempo de respuesta por la anchura al nivel del discriminador del impulso proporcionado por el fotomultiplicador tras su detección de un fotón, esto es a unos 2-3 ns, pero la versión más interesante (25) consiste en el muestreo de cada impulso de salida del fotomultiplicador como respuesta a un fotón incidente a dos tiempos muy próximos, determinándose la pendiente de la forma del impulso en ese punto. Los impulsos, así examinados, que superen el nivel del discriminador y entren en una "ventana" de muestreo de la curva de caída fluorescente sólo son aceptados en el canal correspondiente si la pendiente es aproximadamente cero, demostrando así estar bien centrados en el canal.

La detección de fotones individuales tiene como objetivo inmediato la obtención de una distribución estadística del número de fotones detectados frente al tiempo transcurrido desde la interrupción del impulso excitador. De proporcionar esta distribución se ocupa la técnica de coincidencias diferidas (108,130), primeramente usada para la determinación de vidas medias por Heron (59) en 1954, posteriormente utilizada en diversos e importantes trabajos con muchos elementos (140), y cuyo desarrollo ha llegado a hacer posible la medida corregida de coincidencias triples y cuádruples en el momento actual (141). Básicamente consiste en la medida y almacenamiento del tiempo transcurrido entre excitación y emisión fotónica, encargándose normalmente de lo primero un convertidor de tiempo en amplitud de impulsos (CTA), aunque se han desarrollado instrumentos (142) capaces de convertir directamente el tiempo en un número, y de lo segundo un analizador multicanal de amplitudes o un ordenador, que puede también encargarse de procesar los datos y presentar los resultados, tanto si aquéllos proceden de

un CTA, previa su digitalización, como de un convertidor directo de tiempo en número (142).

El convertidor de tiempo en amplitud de impulso, una de cuyas versiones se presenta con detalle en la sección 2.4, consiste básicamente en un condensador cuya carga comienza al ordenárselo la llegada al CTA de un impulso por un canal de comienzo y se detiene cuando llega otro impulso por un canal de parada, de tal modo que la carga adquirida por el condensador es proporcional al tiempo que ha mediado entre la llegada al CTA de ambos impulsos. Si el impulso de comienzo está sincronizado con el de excitación de la muestra y el de parada es el producido por el fotomultiplicador (o mejor, el emergente de un discriminador atacado por la salida del fotomultiplicador, con lo que se mejora la relación señal:fondo y se pueden uniformar los impulsos de parada (96)) como respuesta a la detección de un fotón, el CTA proporcionará un impulso de amplitud proporcional al tiempo - que el átomo emisor del fotón ha permanecido excitado, cuyo valor medio - (vida media del estado excitado) puede oscilar entre mucho menos de 1 ns y más de 10 μ s para los convertidores comercialmente disponibles (96). La - construcción de un histograma de frecuencia de amplitudes (intervalos de - tiempo) frente a intervalos de tiempo, representativo de la despoblación - del estado en estudio, suele encomendarse a un analizador multicanal de amplitudes, que examina la amplitud de los impulsos que le llegan, procedentes del CTA, y los clasifica en un número discreto de canales, cada uno de ellos comprensivo de un determinado margen de intervalos de tiempo, aunque puede también utilizarse a tal fin un analizador de un solo canal, variando la posición en el tiempo del intervalo de análisis o introduciendo un - retardo adecuado en el camino de los impulsos procedentes del CTA; de hecho, éste fue el método empleado en los albores de la técnica de coincidencias, hasta que Bennett (13,66) introdujo la técnica multicanal, ganando - con ello velocidad y seguridad en las medidas. Otra posibilidad consiste - en emplear un analizador de tiempos para el análisis de los intervalos, - previa su amplificación a través de un CTA y un convertidor de amplitud en tiempo (129).

Regresando al sistema más corriente, la combinación CTA+AMC, cuya calibración conjunta se realiza mediante un oscilador previamente calibrado y un osciloscopio en la forma que se presenta en la sección 2.4, o mediante el método basado en la velocidad de la luz o el de patrones, descritos

ambos por Ware (96), se examinan a continuación sus limitaciones y las correcciones que pueden mejorar la precisión de los resultados o ampliar sus posibilidades.

El sistema electrónico de un CTA presenta limitaciones al ritmo de conversión por causa del posible apilamiento de impulsos en sus canales o, si esto se evita incapacitando la entrada de impulsos de comienzo durante el intervalo de conversión, debido al tiempo muerto así introducido. Estas limitaciones pueden superarse por corrección de los resultados obtenidos a frecuencias en que estos efectos adquieren importancia, según un modelo probabilístico (143) experimentalmente comprobado (144).

Por otra parte, se ha verificado que los mejores convertidores comerciales experimentan una degradación del tiempo de resolución y un cambio sistemático en su calibración cuando trabajan a ritmos de cuenta del orden de 10^5 Hz o superiores (145). El desplazamiento de la calibración, probablemente debido a calefacción diferencial de algunas partes del circuito, es del orden del 0'2% a 10^5 Hz en estos instrumentos, pero se han encontrado efectos mucho mayores en algunos otros, siendo aconsejable actuar con precaución a frecuencias superiores a 1 KHz.

Empero, el efecto más importante que puede afectar a la calidad de las curvas de despoblación obtenidas por el método de coincidencias diferidas es el derivado del desprecio de los fotones que puedan llegar al fotomultiplicador tras el primero en cada ciclo de medida. Cuando, como es el caso, la señal de comienzo que llega al CTA y la emisión de un fotón por un átomo excitado en ese ciclo no están correlacionados, el registro estadístico refleja la probabilidad conjunta de que se haya emitido el fotón detectado y de que ningún otro fotón haya sido emitido y detectado con anterioridad. Esta función de probabilidad, obediente a la estadística de Poisson (146), es muy complicada, y, si no se toman precauciones especiales, se obtienen acortamientos erróneos del tiempo de caída (123). De hecho, las condiciones experimentales se disponen normalmente de modo que la probabilidad de detectar un fotón en un ciclo particular, o repetición del experimento básico, sea mucho menor que la unidad, a fin de minimizar la de que se produzca la detección de más de un fotón, no obstante lo cual siempre se introduce un error, ya que sólo se usa para detener el tiempo en el CTA el impulso del fotomultiplicador procedente del primer fotón de-

tectado, perdiéndose todos los impulsos posteriores, de tal forma que la vida media observada es más corta que la real. Habida cuenta de que la cuantía de este error, expresado como relativo es de $0'63 R$, siendo R el ritmo de detección de fotones (147,148), siempre puede reducirse por debajo del límite deseado reduciendo esta relación de detección de fotones (típicamente, $R \approx 0'05$), pero a costa de aumentar considerablemente el tiempo total de la medida, con lo que los efectos del ruido del fotomultiplicador pueden, eventualmente, limitar la precisión obtenida. Alternativamente, se puede evitar esta distorsión permutando los canales de comienzo y parada del CTA, con lo que la frecuencia de parada resulta mucho mayor que la de comienzo, y no se pierde ningún fotón detectado, o usando un dispositivo electrónico de rechazo de todos los impulsos de parada que lleguen al convertidor en un ciclo de medida si su número es superior a la unidad (22), dispositivo que puede ser incorporado al sistema espectrométrico (149).

Otra opción, quizá la más cómoda, para corregir el efecto de apilamiento consiste en la renormalización analítica (150) de los datos previa a su análisis, a partir del número total de cuentas recogidas y del número de ciclos de excitación (108). Entre los métodos desarrollados, el de Coates (151) permite, mediante una simple corrección de aplicación general, trabajar a altos ritmos de cuenta, incluso en los experimentos más precisos. La corrección consiste en substituir el número de cuentas almacenadas en cada canal del CTA, N_1 , por la probabilidad de que un átomo permanezca en su estado excitado un tiempo t_1 , S_1 , que se obtiene muy fácilmente sin más datos que los valores de N_1 y el número total de ciclos de operación, N :

$$S_1 \approx P_1 + 0'5 P_1^2 \quad [9]$$

$$P_1 = N_1 / (N - \sum_{j=1}^{i=1} N_j)$$

habiéndose deducido que el error introducido por esta corrección es siempre menor que el inherente a la medida para ritmos de cuenta de hasta el 20%.

Por último, si la transición estudiada es muy intensa, y habida cuenta de que la detección de más de un fotón por ciclo es más probable cuando la población del estado excitado es mayor, puede desecharse la primera por

ción de la curva de despoblación (uno o más períodos naturales) y confiar en la desaparición rápida del factor de distorsión. En este caso, el error, que comienza siendo de simular una vida media de $\tau/(1+R)$ y acaba como adición a la curva de caída de una exponencial de $\tau/2$ y amplitud R (108), puede casi anularse si se estudia una zona suficientemente alejada para que estas rápidas exponenciales hayan desaparecido. Este método requiere, sin embargo, que las cascadas presentes ejerzan un efecto despreciable, frente a los métodos de renormalización, inalterados por su presencia, lo que, -unido a la necesidad de trabajar en una zona de la curva difícil de precisar, lo hace bastante peligroso, requiriéndose una gran prudencia en su poco recomendable aplicación.

Referente al AMC, la única corrección que puede ser necesaria, aunque no es frecuente en los analizadores actuales, es la motivada por la anchura heterogénea de los canales (108), que afecta tanto al tiempo (abscisas) como al número de cuentas en cada canal (ordenadas).

Como ya se ha dicho, el método de excitación pulsada y coincidencias diferidas de fotones individuales es aplicable, en principio, a la medida de vidas medias comprendidas entre 1 ns y 1 μ s, aproximadamente. Fijado el límite inferior, como ya se ha comentado, por el tiempo de corte de la excitación y muy especialmente por la dispersión del tiempo de tránsito del fotomultiplicador encargado de detectar los fotones, y superado en un dispositivo mixto (25), el límite superior está determinado, en principio, -por tres causas (152), en el caso más corriente de muestra estática, al hacerse comparable la vida media que se pretende medir a:

- a) el tiempo típico entre colisiones interatómicas.
- b) el tiempo de emigración del átomo de la región de observación, por razón de la agitación térmica.
- c) idem por repulsiones electrostáticas, en el caso de iones.

La primera causa disminuye al descender la presión del gas y se anula, naturalmente, a dilución infinita, por lo que se puede corregir por extrapolación a presión nula de la vida media medida a diferentes densidades - del gas (presiones), como se apuntó en la sección 1.1.

La segunda puede también corregirse, conocida la geometría del sistema, mediante la aplicación del modelo matemático desarrollado al efecto -

por Curtis y Erman (152,58).

Y también la tercera, mediante un suministro adicional de electrones de baja energía (152,58).

El resultado de estas correcciones es la posibilidad de obtener vidas medias de hasta 1 ms por el procedimiento que estamos estudiando. En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que la importancia del efecto de emigración de los átomos fuera del campo de observación aumenta con la vida media que se pretende medir y con el enfoque del sistema.

El efecto del proceso de medida que se ha expuesto hasta aquí es una curva, exponente de la distribución temporal de los fotones detectados por el fotomultiplicador. Esta curva puede, en general, ajustarse a una función del tipo:

$$G(t) = a + b F(t) \quad [10]$$

en que el coeficiente a representa el fondo continuo debido a los fotones ajenos a la transición en estudio y que, por tanto, proporcionan coincidencias totalmente aleatorias con los impulsos de disparo del haz electrónico, y b un factor de escala proporcional a la relación señal:fondo de la medida. A su vez, la función $F(t)$ que se obtiene como respuesta normalizada del sistema a la excitación por un impulso de electrones corresponde, en virtud del teorema de convolución (96,153,154), a la de la verdadera función de despoblación del nivel en estudio, $f(t')$, y la función de respuesta instrumental, $P(t)$, independiente de todo retardo ajeno al propio sistema de medida:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t') \cdot P(t-t') dt' \quad [11]$$

en que $f(t')dt'$ es la probabilidad de emisión en el intervalo $(t', t'+dt')$, situado el origen de tiempos t' en el corte de la excitación, y $P(t-t')$ la función de respuesta instrumental en ese momento de interrupción de la excitación.

Desarrollando la función [11] para el caso muy particular en que la transición empleada para estudiar un nivel es la única posible desde ese -

nivel y en ausencia de cascadas (153) se obtienen dos interesantes resultados, el segundo de los cuales es fácilmente generalizable a casos más generales:

- a) el máximo de $F(t)$ se obtiene en su intersección con $P(t)$, y
- b) la vida media del nivel en estudio puede extraerse directamente de la cola de la curva $F(t)$ tan sólo donde $P(t)$ sea despreciable frente a esa función. Si la tal vida media es comparable a la resolución temporal instrumental, es preceptivo recurrir a la desconvolución (96,153,155,156) para obtenerla de la función $f(t')$, y en todo caso es conveniente cuando la vida media es corta, ya que permite utilizar todos los puntos de la curva obtenida.

La desconvolución de las curvas experimentales, no exenta de dificultades (157), puede, sin embargo, efectuarse por muchos procedimientos, algunos de ellos programables (128,158,159), cuyas características se comparan en sendos trabajos de Ware y col. (160) y O'Connor y col. (161). Dos de los más sencillos e inmediatos consisten en la comparación de la vida media "observada", τ_{obs} , extraída directamente de la función experimental $F(t)$, con la "corregida", τ_{corr} , correspondiente a la función de despoblación $f(t')$ cuya convolución con una función de respuesta instrumental dada $P(t)$, produce la función $F(t)$, y en la comparación numérica directa de la función observada, $F_{obs}(t)$ y la función, $F_{corr}(t)$, que se sabe es la convolución de una función $f(t')$ a la que corresponde una vida media conocida con una cierta función de respuesta instrumental, $P(t)$, supuestas ambas normalizadas a la misma escala (96).

El primer procedimiento se basa en la integración numérica de la convolución de una función exponencial $f(t')$ con una función de respuesta instrumental dada, para varios valores de la constante de tiempo de $f(t')$, τ_{corr} , y la obtención de la constante de tiempo de la función $F(t)$ resultante, τ_{obs} , mediante el ajuste lineal de $\lg F(t)$ frente a t , por ejemplo; con ello, se puede construir una gráfica de corrección que ligue el parámetro τ_{obs} , directamente derivado de una curva experimental $F(t)$, con la verdadera vida media del estado, τ_{corr} , para una función $P(t)$ dada. Esta gráfica de corrección puede aplicarse por separado a cada uno de los términos de una suma o diferencia de exponenciales, pero está claro que en tal caso persiste el problema de su análisis, con carácter de previo.

En el segundo procedimiento, el principal problema consiste en la definición de la calidad del ajuste (162).

Alternativamente, el traslado del problema de la desconvolución desde el espacio temporal al de la transformada de Laplace (155,163) o de Fourier (164) lo simplifica operativamente, ya que la transformada de la integral de convolución es igual al producto de las transformadas de las funciones que se convolucionan. Como ventajas características de la utilización de la transformada de Fourier, Wild (164) señala que la información importante obtenible de las medidas típicas de despoblación se logra con una importante economía de tiempo de ordenador respecto de la desconvolución y ajuste en el espacio temporal, si se utiliza este medio automático de cálculo, y que el solapamiento de las curvas de despoblación en el espacio temporal no plantea ningún problema en el de Fourier.

Si se conoce el tipo de la función $f(t')$ y es desarrollable en momentos, otro procedimiento que requiere poca potencia y tiempo de ordenador, siendo de aplicación sencilla incluso en el análisis de despoblaciones de vidas medias cortas, pudiendo extenderse al análisis de curvas complejas, es el método de los momentos (22,165-168), inicialmente propuesto por Bay (169) para la medida de vidas medias nucleares cortas. Su principal inconveniente consiste en que requiere conocer la función de respuesta instrumental, $P(t)$, medida en idénticas condiciones a la curva experimental, $F(t)$, lo que limita mucho su aplicación en la medida de vidas medias atómicas. Sin embargo, se han desarrollado algunos programas para la automatización del método de los momentos, como el programa no lineal de mínimos cuadrados empleado por Imhof (170) para realizar el ajuste de una curva experimental a la ecuación de Gale.

En cualquiera de estos casos, es preciso el conocimiento de la función de respuesta instrumental, que puede medirse en los experimentos de excitación electrónica mediante la radiación transitoria visible emitida por una pantalla de plata cuando incide sobre ella un haz electrónico (171). Si la función de respuesta instrumental no puede medirse, puede calcularse o estimarse, pero teniendo en cuenta que la importancia de la desviación entre la función estimada y la real aumenta al disminuir la vida media en estudio, no puede usarse con confianza una función estimada si esta vida media es comparable a la resolución temporal del sistema. Sin em-

bargo, según Imhof y Read (22), si la desconvolución se realiza en el espacio de Fourier, la función de respuesta instrumental puede aproximarse por una gaussiana de anchura similar a la supuesta para $P(t)$ con buenos resultados si se considera la ecuación de Binder (172) para su convolución con la función $e^{-t/\tau}$.

En el caso de que la vida media en estudio sea larga frente a la resolución temporal del sistema de medida no es preciso recurrir a la desconvolución de la función de respuesta instrumental, cuya influencia en la función experimental es despreciable pero, en cualquier caso, es necesario su análisis para conocer su composición y extraer las constantes de tiempo de sus componentes exponenciales. Este análisis se realiza normalmente mediante regresión por el método de mínimos cuadrados, lineal (reducción gráfica) o no lineal (ajuste de la función global), de las funciones $F(t)$ o $G(t)$, - respectivamente (ec. [10]).

El proceso de reducción gráfica consiste en la sucesiva substracción de la función $F(t)$ de las exponenciales de mayor constante de tiempo deducidas en ajustes lineales de los últimos canales, previa su diagnosis por las desviaciones de la linealidad de la función $\lg F(t)$. De hecho, en este análisis se pretenden separar de la función exponencial de despoblación en estudio las contribuciones de otras funciones exponenciales de despoblación de estados superiores, que pueblan por cascada el estado de interés, e inferiores, que retardan su despoblación. Estos efectos serán más detalladamente considerados en la sección 1.6, pero procede considerar ahora - que el error introducido en una vida media, τ_1 , por el desprecio de otra, τ_2 , siendo $\tau_2 > \tau_1$, viene dado por (108):

$$\varepsilon = \frac{a_2}{a_1} \left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right) \left(1 + \frac{a_2 \tau_1}{a_1 \tau_2}\right) \quad [12]$$

que se muestra más dependiente de las amplitudes relativas de las correspondientes funciones que de sus constantes de tiempo. No obstante, la suposición de que los datos de la región final se ajustan a la exponencial de mayor constante de tiempo, sin considerar las componentes en esa región de las funciones de menores constantes de tiempo es inexacta, y sólo adecuada cuando las constantes de tiempo y las amplitudes de éstas son mucho mayo-

res que las de aquélla. En general, sin embargo, la principal dificultad - de los métodos de mínimos cuadrados consiste en la asignación de pesos estadísticos correctos a los puntos de $F(t)$ (156). Además, es necesario conocer con exactitud el fondo, a (ec. [10]), que debe determinarse en una zona de la cola de la curva muy alejada de ésta, lo que resulta peligroso si el sistema CTA+AMC presenta defectos en su linealidad integral, por la correlación de τ y α ; de hecho, si no es posible dedicar unos canales anteriores a la excitación a la acumulación del fondo y éste es apreciable, es preferible ajustar directamente la función $G(t)$ experimental por un método no lineal (146). Si éste no es el caso, la extracción sucesiva y el ajuste de las exponenciales puede encomendarse a un programa de ordenador (173), pero, de cualquier forma, estos procedimientos son más útiles como medio - de establecer una base de partida para un posterior ajuste global por mínimos cuadrados que como método de análisis definitivo, por su escasa exactitud.

El ajuste de la función global es un método de análisis más satisfactorio que el de reducción gráfica hasta el extremo de que, aplicado a la - integral de convolución con la función de respuesta instrumental, permite obtener la función de despoblación para vidas medias del orden de la décima parte de la resolución temporal instrumental, si se conoce con exactitud la función $P(t)$. Sin embargo, es incapaz de proporcionar información - más allá de los datos observados y de detectar correctamente las cascadas con coeficientes pequeños o negativos, especialmente si se producen en el centro de la curva de desexcitación. El método más directo consiste en la comparación, en un osciloscopio, de la curva de desexcitación con una suma controlable de funciones exponenciales generadas electrónicamente, pero este procedimiento no asigna pesos correctos a los puntos de la primera. Un ordenador proporciona un mejor control en este aspecto, y a tal fin se han desarrollado los programas FRANTIC (13,174), que determina el número de - componentes exponenciales, sus constantes de tiempo y amplitudes relativas, y LASL (108), que ajusta siete parámetros (tres exponenciales y una constante). El programa MINUIT, desarrollado en el CERN con otros objetivos, - ha sido también utilizado con estos fines (23). Estos programas, sin embargo, cuando funcionan lo hacen muy bien, pero en muchos casos se obtienen - grandes errores dependientes de los valores relativos de las vidas medias de las componentes, de sus amplitudes y del ruido. Estos errores se reco-

gen en las figuras 4, 5 y 6, en que se presentan, respectivamente, los efectos de cada una de las variables antes las otras

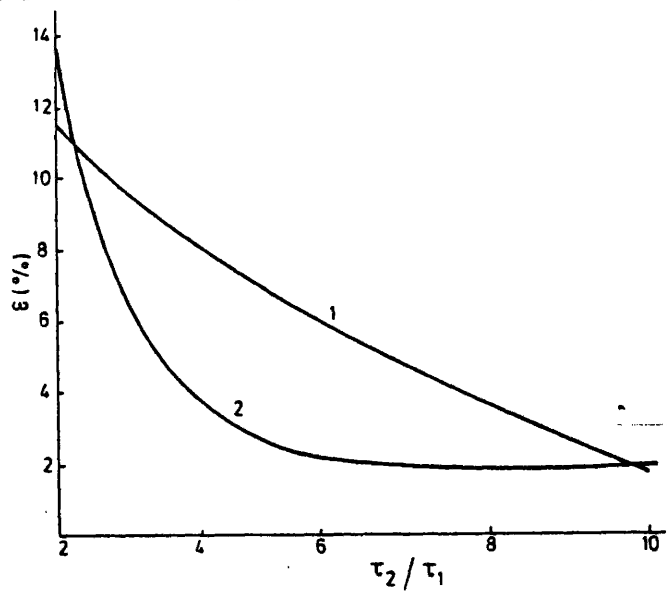


Fig. 4

dos, para el programa LASL aplicado al análisis de funciones constituidas

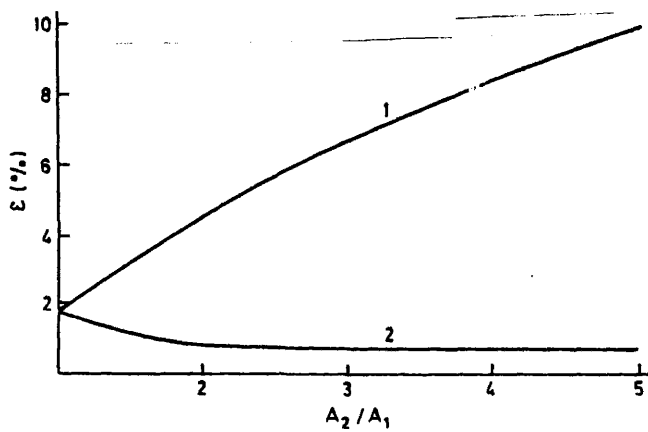


Fig. 5

por dos exponenciales y una constante. El factor de ruido se define como la relación entre la desviación standard de los datos y la raíz cuadrada

del número de cuentas en el primer canal (108).

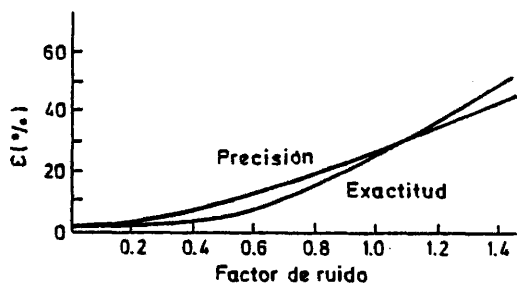


Fig. 6

De hecho, aunque el ajuste no se realice por ordenador, en todos los ajustes por mínimos cuadrados de curvas multiexponenciales, la no ortogonalidad de las componentes conduce a una correlación entre sus parámetros, no pudiendo obtenerse una solución única si no se dispone de alguna información adicional que limite sus rangos (156), como sucede en el método ANDC ("arbitrarily normalised decay curves") (20,175,176), que utiliza el criterio de que las intensidades radiativas de las líneas son proporcionales a las correspondientes poblaciones del nivel superior correspondiente y, por tanto, se encuentran correlacionadas por las ecuaciones de velocidad de población. En la versión automatizada de este método, se emplea una simulación algorítmica y computarizada de curvas multiexponenciales, incluyendo las cascadas que pueden encontrarse presentes, hasta encontrar el mejor ajuste con la experiencia.

1.4 EL PROBLEMA DE LAS COLISIONES

Excitado el átomo, quizá, como en las experiencias objeto de este trabajo, por una colisión inelástica a expensas de una parte de la energía cinética de un electrón, la determinación de la vida media del nivel poblado por la excitación como parámetro intrínseco del sistema atómico exigiría - el aislamiento de un tal sistema, condición que no se puede alcanzar en la práctica. Los sistemas experimentales incluyen un gran número de sistemas atómicos, por lo que las medidas efectuadas sobre ellos, lejos de corresponder, en principio, al átomo individual, reflejarán aspectos del conjunto de átomos verdaderamente en observación. Este conjunto no es, naturalmente, una suma de sistemas atómicos, sino su composición, a través de las interacciones que entre ellos tienen lugar, particularmente las colisiones entre los átomos (193) y con las paredes del recipiente que los contiene.

Estas colisiones, originadas por la agitación térmica del gas, no son independientes de la energía de excitación electrónica, sino que, por el contrario, ambos tipos de energía, cinética y de excitación atómica, son interconvertibles a través de colisiones inelásticas (184). Así, cuando se pretende excitar selectivamente un nivel, se excitan de hecho todos los comprendidos en una banda de energía de anchura aproximada kT en torno al nivel que se desea excitar, siendo preciso enfriar el sistema a $T \approx 3K$ (178) para simplificar apreciablemente el problema, que es mucho más notable en moléculas que en átomos, por su mayor riqueza de niveles energéticos (22). Por otra parte, las colisiones pueden utilizarse para enfriar o calentar un gas si se ilumina con radiación de frecuencia menor o mayor, respectivamente, que la correspondiente a la separación entre el estado excitado y el fundamental de sus átomos, al proporcionar o absorber el defecto o exceso de energía en la excitación la energía cinética de los átomos colisionantes (179).

En sus esquemas más simples, las colisiones inelásticas con conversión cineto-electrónica obedecerían a los procesos:



para las de primera especie, y



para las de segunda especie, representando por T la energía cinética del conjunto de los átomos que intervienen en la colisión. Sin embargo, habida cuenta de la gran diferencia entre los órdenes de magnitud de la energía de excitación electrónica y de la cinética a temperaturas ordinarias, los procesos [13] y [14] son muy improbables, siendo mucho más frecuente la transferencia de excitación electrónica "térmicamente ayudada":



con $T > 0$ ó $T < 0$ según la colisión sea de 1ª o de 2ª especie, respectivamente.

El esquema general [15] engloba los dos procesos más comunmente encontrados en las colisiones interatómicas: la desexcitación no radiativa con transferencia colisional de excitación electrónica:



y la mezcla de estados próximos en el átomo excitado:



El proceso [16] (104,225), cuya mayor probabilidad sobre el [14] fue ya demostrada por Carnot y Franck en 1922 para colisiones interatómicas si B posee un estado excitado de energía próxima a la de excitación de A* (mientras que el [14] fue demostrado por A. Leypounski y G. Latycher para colisiones átomo-electrón), es ampliable a la formulación:



si la energía de ionización de B es algo inferior a la de A (198,192). También se ha detectado la formación de moléculas excitadas por colisión de un átomo excitado con otro en el estado fundamental, así como la transferencia de excitación entre un átomo y una molécula (185):



entre 10^{-1} y 1 torr.

De hecho, el proceso [16] presenta secciones eficaces de excitación - grandes tan sólo cuando el estado cuasimolecular formado por los átomos co- lisionantes sea casi degenerado con otros estados a algún valor de la dis- tancia internuclear, como han demostrado Speller y col. (181) deduciendo - las secciones eficaces de desexcitación por colisión inelástica de los es- tados n^2P más bajos de Li, Na, K y Rb por He, Ne, A, Kr y Xe a energías - térmicas, aplicando el principio de microrreversibilidad, según el cual, - en un sistema en equilibrio, la frecuencia de las colisiones de 2ª especie debe ser igual a la de las colisiones de 1ª especie correspondientes:



[21]

Puesto que la sección eficaz de desexcitación de A^* por colisión con B (en [16]) sólo es importante si esta última especie posee un estado ex- citado próximo a la energía de excitación de A^* , las moléculas, tan sus- ceptibles de relajación térmica por colisión (226), son también mejores - agentes extintores de la excitación que los átomos, debido a su riqueza de niveles (electrónicos, vibracionales y rotacionales (183)), mientras que - los gases nobles son los agentes que menos desexcitación colisional provo- can (182), por la enorme distancia que separa su estado fundamental del - primer estado excitado, superior a la del resto de los elementos. En la fi- gura 7 se muestra, como ejemplo, el efecto de extinción de la fluorescen-

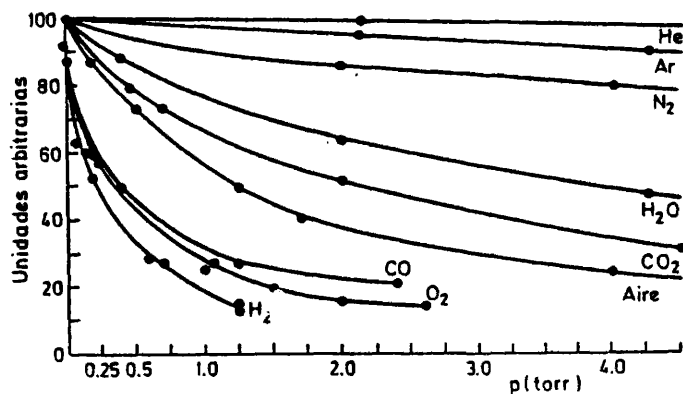


Fig. 7

cia resonante del mercurio por diversos agentes. En el caso del H_2 , la transferencia de energía desde el Hg (6^3P_1) provoca su disociación, ya que para ello precisa una energía (4,34 eV) próxima a la del estado excitado del mercurio (4,9 eV).

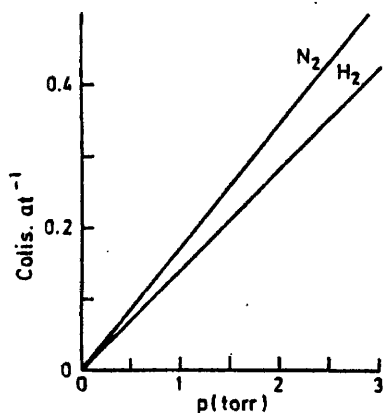


Fig. 8

Con objeto de poder establecer una correlación entre las unidades arbitrarias de la fig. 7 y el verdadero porcentaje de colisiones, en la fig. 8 se muestra el porcentaje de colisiones de átomos de potasio ($p \approx 10^{-6}$ torr) en atmósferas de N_2 e H_2 , en función de la presión de estos gases.

En estos casos, en que las colisiones transcurren con transferencia de la energía de excitación de A^* (esquema [16]) a la especie B, frecuentemente con retorno de A^* al estado fundamental (186-191) o, algunas veces, a estados excitados intermedios (194), su influencia en

la medida de las vidas medias de los estados atómicos, manifiesta para presiones superiores a $\sim 10^{-5}$ torr del gas en estudio (180), puede obviarse aplicando la ecuación de desexcitación espontánea propuesta por Stern y Volmer (2) y adoptada por Samson (3), que amplía la ecuación de desexcitación radiativa de Einstein (1) para incluir el efecto sobre los átomos excitados de las colisiones que puedan experimentar con cualesquiera otros:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n(t) \left(\frac{1}{\tau_n} - N_0 \sigma_{col} \bar{v}_c \right) \quad [22]$$

siendo N_0 la densidad de átomos susceptibles de colisión con los N_n excitados, σ_{col} la sección eficaz de colisión inelástica entre un átomo excitado y otro cualquiera, y \bar{v}_c la velocidad media de los átomos en el centro de masa del sistema. A su vez:

$$N_0 \text{ (át.cm}^{-3}\text{)} = \frac{N_A \cdot P}{RT} = 9,65 \cdot 10^{18} \frac{P(\text{torr})}{T(K)} \quad [23]$$

y

$$\bar{v}_c \text{ (cm. } \mu\text{s}^{-1}) = \left(\frac{8KT(M_o + M_n)}{\pi M_o M_n} \right)^{1/2} = 0,146 \left(\frac{T(K)}{M_{red}(\text{uma})} \right)^{1/2} \quad [24]$$

pudiendo anularse la influencia de la desexcitación colisional extrapolando a presión nula la vida media obtenida a diferentes presiones, tal como se comentó en la sección 1.1.

Por el contrario, en el proceso colisional descrito por [17], la solución no es tan sencilla. En este caso, la colisión de un átomo excitado A* con otra especie cualquiera provoca la cesión o adopción por el átomo A* - de una pequeña porción de la energía cinética del conjunto, pasando a otro estado excitado muy próximo, sin que B experimente excitación electrónica y provocando la característica despolarización de la emisión fluorescente respecto de la radiación excitadora polarizada (196,197) cuyo rápido crecimiento con la presión o con la inclusión de gases extraños se ha comprobado (198). El proceso es, así, casi elástico, y su sección eficaz (235) es notablemente mayor que la de los procesos inelásticos (195).

De esta forma, el estado A* que ha podido ser excitado selectivamente (199-201), acaba parcial o totalmente mezclado con el A** ([17]), que puede formar o no parte del mismo multiplete que A*, a través de la efímera molécula A*-B (200).

La transferencia colisional de excitación entre las componentes de los dobletes de la estructura fina de los metales alcalinos ha sido estudiada por diversos autores, siendo B (en [17]) un gas inerte (202-207), una molécula (183,208-213), o un átomo alcalino, del mismo o distinto tipo que A, en el estado fundamental (194,202,204,206,214,215,222), y se han desarrollado también modelos teóricos para la misma (183,194,216-217), conducentes a un sistema de ecuaciones cinéticas fácil de resolver para un sistema de dos niveles (218,219). Así, si consideramos el sistema de doblete excitado representado en la fig. 9 y suponemos distribución de Maxwell para las velocidades de los átomos colisionantes, la relación entre las constantes de velocidad para las transiciones entre las componentes del doblete, de pesos estadísticos g_1 y g_2 y separados por una energía ΔE , viene dada por:

$$p = \frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E/kT} \quad [25]$$

y si la suma de estas constantes de velocidad es mucho mayor que la de las probabilidades de transición desde las componentes del doblete al estado fundamental, la medida de la vida media de cualquiera de las componentes del doblete proporcionará en su lugar la vida media efectiva del conjunto:

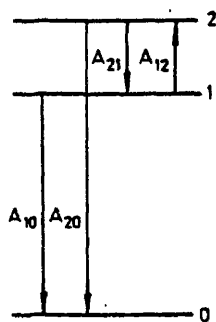


Fig. 9

$$\tau_{ef} = \frac{p+1}{pA_{20}+A_{10}} \quad [26]$$

como consecuencia del equilibrio termocolisional que se establece continuamente entre las poblaciones de los estados 1 y 2, tras un período inicial en que, si se ha excitado selectivamente uno de ellos, se observa un rápido decrecimiento radiativo + colisional de la emisión correspondiente a -

éste y un período de población colisional de la otra componente del doblete. En la figura 10 se muestra este comportamiento para los estados $7^2P_{3/2}$ y $7^2P_{1/2}$ del Cs en presencia de Xe a $p=200$ torr cuando se puebla selectivamente el primero (199).

Estas mezclas se observan también en ausencia de gases extraños (194), y no sólo incluyen a las componentes de un multiplete, sino que pueden producirse con cualquier estado de energía próxima al que se estudia, desde $p \approx 10^{-4}$ torr (199, - 219, 220), habiéndose desarrollado al efecto una teoría general del efecto de las colisiones en la fluorescencia (220) y un sencillo modelo para el sistema de dos estados (221).

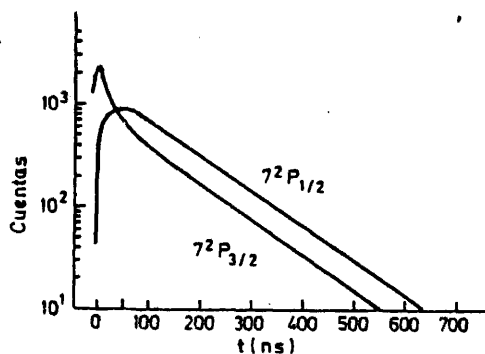


Fig.10

En ausencia de gas extraño, esto es por colisiones A^*-A , la despoblación colisional se acompaña de mezcla de estados a presiones aproximadamente superiores a $2 \cdot 10^{-4}$ torr, mientras que a presiones inferiores el efecto de despoblación colisional, que se observa desde $p \approx 10^{-6}$ torr, se presenta sin mezcla, y su efecto es reducible por extrapolación a presión nula (45).

En presencia de gas diferente del inicialmente excitado, esto es en colisiones A^*-B , los sistemas más estudiados son aquéllos en que A^* es un átomo alcalino y B un gas noble (195,221), y en ellos se ha encontrado una despoblación sin efecto de mezcla, corregible por reducción a p nula, a presiones de gas extraño inferiores a 10^{-3} torr, un decrecimiento de la población compuesto de un primer tramo rápido (radiativo + colisional) y de un segundo correspondiente a la caída radiativa de una población en equilibrio colisional con los estados con los que el que se mide es susceptible de mezcla, entre 10^{-3} y 10^{-2} torr, aproximadamente, y una curva ya característica de la mezcla, a la que corresponde una vida media efectiva que es, de hecho, la media estadística de las vidas medias radiativas de los estados accesibles por mezcla colisional, tras un tramo inicial muy rápido, entre 10^{-2} y 1 torr. Entre 0.1 y 1 torr la mezcla es completa.

En el caso quizá mejor estudiado de mezcla de estados de diferente momento angular, el de los estados $d(n=5-15)$ con otros estados del mismo n y $l > 2$, la sección eficaz de perturbación, que aumenta con la geométrica del átomo excitado (esto es con n^4) entre $n=5$ y $n=10$, manteniéndose siempre varias veces superior a ésta, muy especialmente en transiciones resonantes - (198), decrece luego desde $n=10$ a $n=15$ (fig. 11), debido al crecimiento del volumen atómico con n^6 , que hace muy improbable la interacción del átomo de gas noble con el electrón de valencia del átomo alcalino excitado en estados de n muy grande. En este caso, la vida media efectiva cuando la mezcla es completa viene dada por:

$$\tau_{ef} = \frac{1}{n^2 - 4} \left(\sum_{l=2}^{l=n-1} \frac{2l-1}{\tau_{nl}} \right)^{-1} \quad [27]$$

Los estados de $l < 2$ están separados de los d por energías mayores en más de un orden de magnitud de las que separan los d de los f , por lo que

su mezcla por colisión térmica es improbable, pese a lo cual se ha encontrado alargamiento colisional de la vida media de un nivel S elevado, el $10s$ del Na, a una presión de A de 1 torr (195).

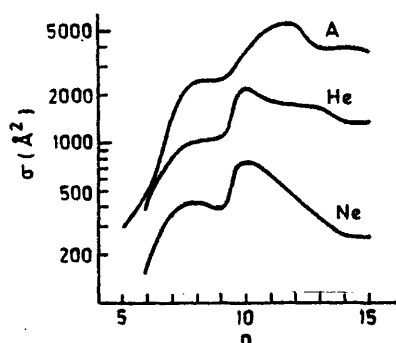


Fig. 11

Naturalmente, la mejor solución para obviar el efecto perturbador de la mezcla de estados sobre la medida de la vida media de uno de ellos es trabajar a presiones suficientemente bajas (aprox. por debajo de 10^{-4} torr) y, preferiblemente, en ausencia de gases extraños. Si se trabaja por encima de $\sim 10^{-6}$ torr, siempre es posible que se produzca la despoblación combinada radiativa + colisional, pero este inconveniente se puede superar por extrapolación a presión nula. En función de la separación energética entre los estados que se mezclan, también debe ser posible

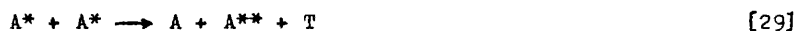
evitar la mezcla bajando la temperatura del gas en estudio hasta que su agitación térmica sea insuficiente para permitir la mezcla si el nivel inferior se ha excitado selectivamente, y, por último, se puede extraer la vida media de un nivel en mezcla completa con otros si se conocen las vidas medias de todos los demás y la efectiva del conjunto, mediante una ecuación del tipo de [27]. En cualquier caso, debe tenerse en cuenta, al pretender medir una vida media en unas condiciones determinadas de presión y temperatura, que la velocidad de desexcitación colisional es función de ambas variables, de la forma (59):

$$D_{col} (\mu s^{-1}) = 0,0140 p(\text{mtorr}) \sigma_{col} (10^{16} \text{ cm}^2) / [T(K) \cdot M_r(\text{uam})]^{1/2}$$

[28]

Hay todavía, regresando al esquema general [15], un tipo de proceso colisional no representado por [16] ni por [17]. Aunque la mayoría de los estudios de transferencia colisional se han referido a la transferencia entre componentes de estructura fina (202,216,222), también se han caracterizado colisiones inelásticas entre estados excitados (223), predominando el

proceso:



sobre la excitación bifotónica cooperativa o secuencial en determinados casos (201) cuando se excita selectivamente el nivel A^* . La intensidad de la emisión fluorescente procedente de la desexcitación radiativa de los niveles A^{**} poblados por la colisión inelástica [29] depende mucho de la intensidad de la excitación de los A^* , ya que de esto depende la población de estos niveles y, por tanto, la probabilidad de colisión entre ellos para producir el estado superior A^{**} .

Pero la irreversibilidad del proceso [29], como la de otros asimismo poco comunes, como, por ejemplo, la ionización observada por Geltman (224) en vapores de metales alcalinos por colisión de dos átomos excitados en un campo laser intenso:



los hace comparables en cuanto problemas en la medida de vidas medias al proceso mucho más corriente [16], y como él resoluble por simple extrapolación.

Otros efectos de las colisiones interatómicas, como la dependencia de las funciones de excitación por bombardeo electrónico con la presión debida a los cambios de estado de excitación (107), y los desplazamientos y ensanchamientos de las líneas espectrales (227-229), debidos a la interacción en el sistema fugaz A^*-B (230), y que han sido objeto de estudios teóricos complejos (231,234) o la disminución de ionización bifotónica por despoblación del estado intermedio (232), así como la mezcla de niveles degenerados o próximos por colisiones fotón emitido-átomo en vapores densos (233), no afectan directamente al análisis de las curvas de despoblación de las que se extraen, en este trabajo, los valores de las vidas medias, por lo que no serán objeto aquí de mayor consideración.

1.5 EL PROBLEMA DE LA AUTOABSORCION

A diferencia de los canales paralelos de despoblación de los estados excitados, como son las colisiones desexcitadoras, que se han estudiado en la sección precedente, la ionización y la disociación (en el caso de moléculas), que constituyen términos con signo negativo en el segundo miembro de [4] y tienden a disminuir el valor de \mathcal{E} si se omite su consideración, la absorción de fotones procedentes de la desexcitación radiativa de los átomos desde el estado de interés por otros átomos que se encuentren inicialmente en el estado inferior de la transición efectuada por los primeros en su desexcitación aumenta el valor de τ , al retardar la detección de los fotones emitidos como consecuencia de la excitación atómica realizada en el momento que se considera origen de tiempos.

Este fenómeno, verificado ya por su influencia sobre las funciones de excitación electrónica (107) y el aumento de coherencia ocasionado por la transferencia de fotones, que llega a estrechar las líneas resueltas por un campo magnético al aumentar la presión (236) incluso por debajo de su anchura natural (237,238), mientras que la coherencia disminuye al aproximarse el camino libre medio de los fotones a las dimensiones del recipiente, ya que entonces disminuye la probabilidad de reabsorción de fotones polarizados emitidos por los átomos en su desexcitación (233), fue observado por primera vez por Wood en el Na (239), debiéndose a Zemansky uno de los primeros estudios cuantitativos del mismo, al estudiar la dependencia de la vida media del estado 6^3P_1 del Hg con la presión del vapor de este elemento (240).

Milne, a partir de una analogía con la difusión, propuso la primera teoría adecuada (241), mientras que la teoría de Holstein (242,243), desarrollada por un análisis más completo, en que se consideraban efectos geométricos, y posteriormente extendida por Walsh (244) para incluir la influencia de los efectos Doppler y colisionales, parece, sin embargo, ajustarse a un rango menor de presiones más bien elevadas (245).

No es posible fijar límites generales para el fenómeno de la autoabsorción, ya que depende de muchos factores intrínsecos al sistema atómico que se considere, pero puede afirmarse que el efecto requiere una población elevada del nivel inferior de la transición y una relación de ramifi-

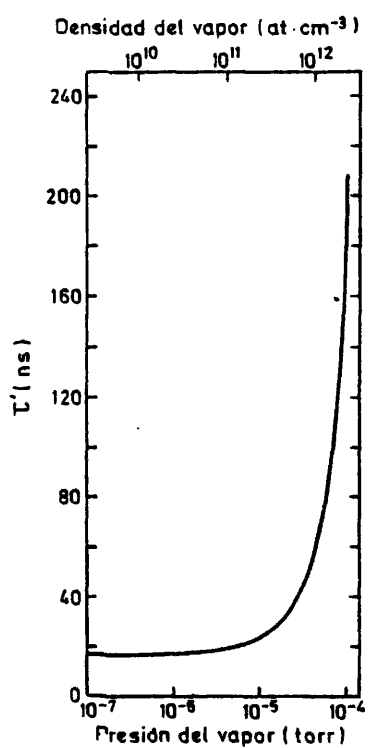
cación notable a este estado desde el superior (246), y que, con cámaras - de dimensiones usuales, los procesos de autoabsorción pueden ya originar - variaciones apreciables en las vidas medias medidas a presiones del orden de 10^{-5} torr.

De acuerdo con esto, el efecto es especialmente importante en transi- ciones resonantes (denominando así a las que tienen al fundamental como es- tado inferior) (23,104,183,245,247,248), aunque también se ha observado en estados parcialmente resonantes (249) o, incluso, en no resonantes si la - vida media del nivel inferior es excepcionalmente alta, pudiendo ser la - causa de un tal valor la autoabsorción resonante a ese nivel (250).

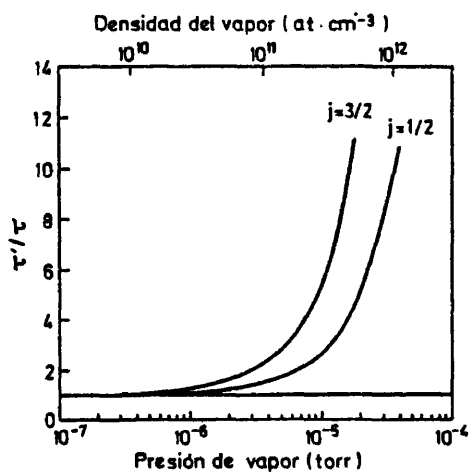
En transiciones resonantes, la autoabsorción se manifiesta desde pre- siones muy bajas ($\sim 10^{-9}$ torr) (247), lo que obliga a trabajar con señales muy débiles y estadística pobre si se ha de evitar (108). Pero ello no es necesario si se tiene en cuenta que, según la teoría de Milne (241), a den- sidades de vapor bajas, las vidas medias deben aumentar linealmente con la presión, con una pendiente precisamente proporcional a la sección eficaz - de absorción para la transición. El rango de presiones de este tramo li- neal de la función $\tau(p)$ depende del elemento, como puede observarse en la figura 12. en que se han reunido tres gráficas procedentes de otros tantos trabajos publicados para el Na (245), K (183) y Cs (23). Cabe destacar así mismo que la disparidad entre los resultados reseñados en ellos alcanza no sólo a la zona lineal, sino asimismo al ajuste preferente de los puntos ex- perimentales a las teorías de Milne (a,c) o de Holstein (b).

Según estos trabajos, la vida media aparente se mantiene constante y coincide con la radiativa a densidades inferiores a 10^{10} at.cm⁻³ o presio- nes no mayores que $5 \cdot 10^{-7}$ torr, aproximadamente, en Na y K, mientras que, en el Cs, aún a densidades de $2,6 \cdot 10^{13}$ at.cm⁻³ es posible eliminar el efec- to de autoabsorción colocando la cámara de tal forma que el recorrido en - su interior de los fotones emitidos sea mínimo. Debe tenerse, no obstante, muy en cuenta que en el caso de Na y K se consideran los estados resonan- tes más bajos, mientras que en el del Cs se trata del 2º estado resonante excitado.

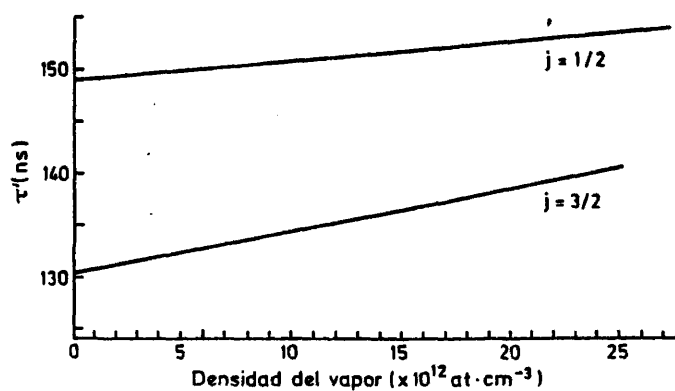
Otro aspecto a tener en cuenta en las figuras 12b y 12c es que los es- tados de mayor peso estadístico presentan mayor variación de la vida media.



a. Na. Estados 3^2P (245)



b. K. Estados 4^2P (183)



c. Cs. Estados 7^2P (23)

Fig. 12

En el caso del K se ha comprobado (183) que la presión a la que se obtiene una relación τ'/τ dada es inversamente proporcional al peso estadístico del estado que se considere, como corresponde al aumento de la autoabsorción con la densidad de estados accesibles. Por el contrario, el efecto de la autoabsorción es mucho menor en moléculas, aún cuando el nivel inferior sea un estado rotacional del vibroelectrónico fundamental, ya que la probabilidad de que una molécula se encuentre en un nivel rotacional dado es, normalmente, del orden de 0'1 o menor, excepto en las moléculas más ligeras y sencillas (como el H_2), y porque la despoblación del estado superior tiene, en general, una gran ramificación a muchos niveles rotovibracionales inferiores (22). En iones, en que debe esperarse una bajísima población de su estado fundamental, tampoco se produce apenas este efecto (247).

En la mayoría de los casos, la autoabsorción de la radiación resonante puede evitarse en absoluto empleando moléculas disociables en lugar del elemento puro (por ejemplo, NaCl en lugar de Na en la medida de las vidas medias resonantes del Na), ya que así se consigue una baja población del estado fundamental atómico. Este ardid no es aplicable a los gases nobles, por lo que el caso más desfavorable de autoabsorción, los niveles resonantes de los gases nobles neutros, no puede ser tratado sino por el método general de extrapolación a presión nula en la zona lineal (fig. 12c).

1.6 EL PROBLEMA DE LAS CASCADAS

La población de un estado atómico por transiciones desde estados superiores, normalmente como vía paralela a la población directa por excitación, constituye un proceso muy similar al que se produce en la desintegración nuclear en cascada (251). El sistema de ecuaciones diferenciales que describe ambos procesos se plantea, en general, para todo conjunto interrelacionado de estados interdependientes, y, formalmente, es fácilmente resoluble (32), pero la solución general que así se obtiene no constituye una ayuda importante en la interpretación de los datos del sistema atómico, - que difiere substancialmente del nuclear en que, mientras que en éste se parte siempre de una distribución de poblaciones iniciales en equilibrio, en aquél tal distribución es completamente arbitraria.

Junto al más convencional concepto de "cascada", aplicable a las secuencias, más o menos largas, de desexcitaciones atómicas entre estados energéticamente próximos, se ha sugerido el de "catarata" para las desexcitaciones, en una sola etapa, entre estados muy distantes (69). Este fenómeno no se ha encontrado, en efecto, en desexcitaciones desde niveles muy altos (252,253), pero se ha buscado experimentalmente sin éxito en desexcitaciones desde los estados continuos a los estados ligados más bajos, que se han supuesto podrían ser importantes (254). Como problema en la determinación experimental de vidas medias, el de las "cataratas" es o inexistente o formalmente análogo al de las cascadas, por lo que no será aquí objeto de mayor consideración especial.

El efecto de las cascadas sobre la sencilla ecuación [1], de cuya integración, [2], se obtiene la vida media del estado j como la constante de tiempo, es el de añadir, sobre los términos de despoblación espontánea, - otros de población de este nivel por transiciones desde estados superiores k , con lo que la ec. [1] se escribirá ahora:

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{k=j+1}^{\infty} N_k A_{kj} - N_j \sum_{i=1}^{j-1} A_{ji} \quad [31]$$

Pero, naturalmente, junto a esta ecuación para el nivel j deben considerarse las $x-j$ que describen las evoluciones de las poblaciones N_k , y de-

de tenerse en cuenta la posibilidad de que se produzcan cascadas sucesivas como se esquematiza en la figura 13. Todo ello conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden ligadas que puede resolverse formalmente mediante una descomposición diagramática (255) en que las cascadas de los diversos órdenes se consideran separadamente y la dependencia exponencial se expresa como suma de formas canónicas:

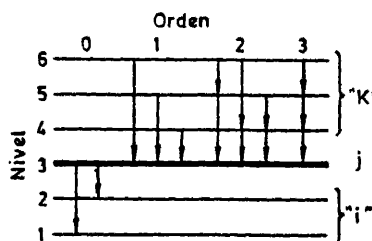


Fig. 13

$$\begin{aligned}
 N_j(t) = & N_j(0)e^{-t/\tau_j} + \sum_{k=j+1}^z \{k \rightarrow j\} + \\
 & + \sum_{k=j+1}^{z-1} \sum_{l=k+1}^z \{l \rightarrow k \rightarrow j\} + \sum_{k=j+1}^{z-2} \sum_{l=k+1}^{z-1} \sum_{m=l+1}^z \{m \rightarrow l \rightarrow k \rightarrow j\} + \dots + \\
 & + \sum_{k=j+1}^{z-j} \dots \sum_{z-1}^z \{z \rightarrow \dots \rightarrow j\}
 \end{aligned} \quad [32]$$

pudiéndose encontrar en la ref. 176 la expresión desarrollada completa de

[32] para $j=3$ y $z=6$ (ejemplo de la fig. 13). $N_j(t)$ resulta ser función tan sólo de las poblaciones iniciales de los estados superiores, de sus probabilidades de transición al estado j y de sus vidas medias. Como ejemplo gráfico de la composición de la desexcitación de un nivel y su población por cascadas, en la fig. 14 se ofrece la desexcitación espontánea del nivel 4p del NaI (curva 1), la suma de las poblaciones por cascada desde

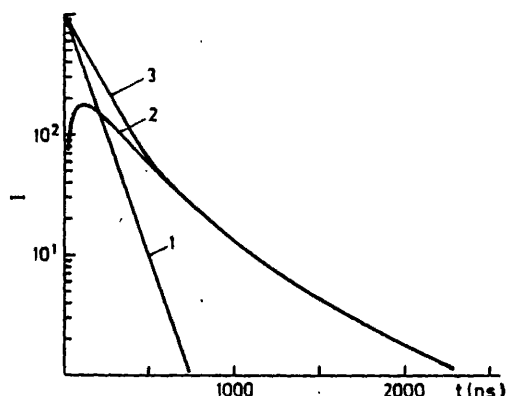


Fig. 14

niveles superiores (curva 2) y la curva experimental que debe esperarse -
(curva 3), como suma de las dos primeras (256,247). En la figura pueden -
también apreciarse los predomínios a diferentes tiempos de las cascadas -
(a $t > 700$ ns es el único efecto residual) y de la desexcitación del nivel
($t \leq 500$ ns). Este predominio, unido al carácter casi lineal de la curva 2
en la zona $200 < t < 600$ ns permite de hecho, en una aproximación burda, ex-
traer la constante de tiempo de la función 1 restando a 3 una cascada li-
neal.

Hay que tener, no obstante, muy en cuenta que la sencilla situación
mostrada en la fig. 14, si bien es la más corriente, no es la única posi-
ble, ya que ésta puede ser muy variada según el conjunto de los valores de
las vidas medias de los estados involucrados. En el caso de una sola casca-
da, si la vida media del estado superior es mayor que la del de interés, -
la desexcitación de aquél se manifestará como una "cola" de menor pendien-
te a continuación de la exponencial característica de éste; pero si, por -
el contrario, es menor,

producirá un redondea-
miento de la exponencial
del estado de interés en
los primeros momentos -
tras la excitación, como
puede verse en la fig.15
(curvas A-A' y B-B', res-
pectivamente), donde tam-
bién puede observarse el
efecto de las poblacio-
nes iniciales de los dos
estados: las curvas A y
B corresponden a un tiem-
po de excitación estable-
cido en cada caso para -
favorecer la población -
del estado 1, teniendo -

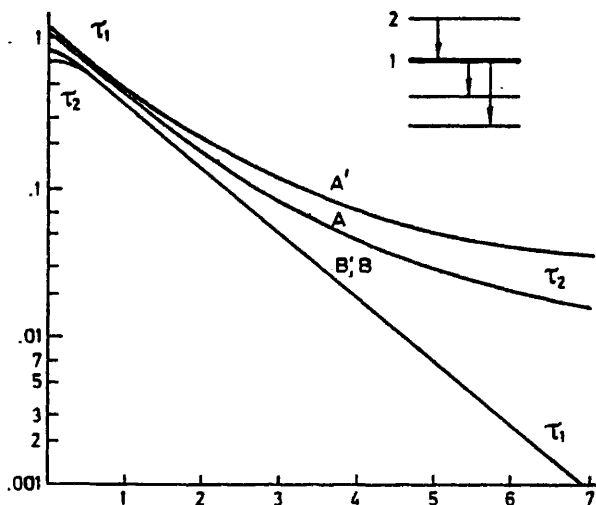


Fig.15

en cuenta que las vidas medias no sólo determinan la evolución temporal de
la desexcitación, sino también la de la excitación, y que la relación de -
poblaciones iniciales de dos niveles está, aproximadamente, en proporción

inversa de sus vidas medias si el tiempo de excitación es del orden de la menor, creciendo la relación N_1/N_j con la duración de la excitación si $\tau_1 > \tau_j$, y viceversa. Las curvas A' y B' corresponden a un tiempo de excitación suficiente para producir la saturación de ambas exponenciales.

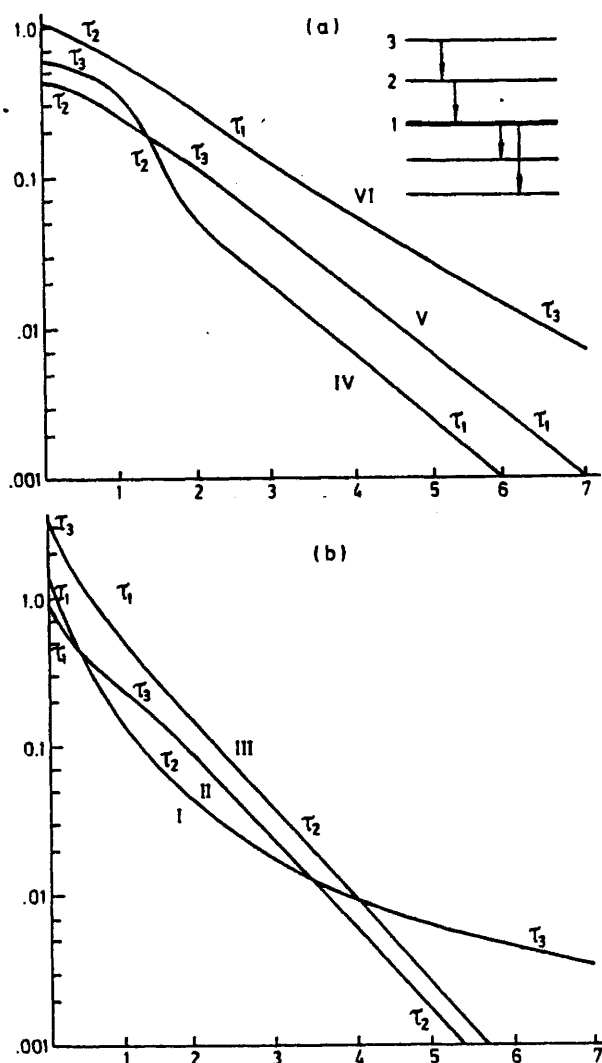


Fig. 16

Si se presentan dos cascadas, la situación puede complicarse - muy considerablemente, originándose diferentes combinaciones según los valores relativos de las tres vidas medias en juego (fig. 16), y su interpretación puede revestir notable dificultad. Si la componente principal (desexcitación - del estado de interés) es la de vida media más corta (curvas I y II), puede extraerse con relativa facilidad, aunque una de las cascadas sea "negativa" (curva II); asimismo, si es la más larga (curvas IV y V) podría aislarse si todas las

componentes están identificadas, pero es prácticamente imposible evitar su pérdida en el proceso de análisis si la vida media de una de las cascadas es más larga y la otra más corta que la de interés (curvas III y VI). Y, - de hecho, todas estas situaciones se han observado inequívocamente (257), aunque, en ocasiones, se obtienen las mismas formas de curva por causas - instrumentales (p.e., forma defectuosa del impulso excitador) o por desexcitación o transferencia colisionales e, incluso, por autoabsorción (108).

Vista la complejidad que puede revestir la curva de desexcitación de un estado cuya vida media se pretende medir cuando éste es poblado indirectamente por transiciones desde otros estados superiores, resulta evidente la conveniencia, en muchos casos, de eliminar o, al menos, minimizar estas transiciones, las cascadas. En general, la ausencia de cascadas en un sistema atómico se debe a una de dos causas: excitación insuficiente de los - niveles superiores y autoionización (258). La autoionización (80) es un fenómeno poco común y de difícil gobierno, siendo el control de la excitación a niveles superiores el método corrientemente usado para limitar los efectos de cascada. Si se excluyen métodos "perfectos" a este fin como los ya comentados en la sección 1.2 de excitación laser selectiva (55), para - limitarse a la excitación electrónica, dos son los procedimientos utilizables: el más corriente, el del control de la energía de los electrones a - cuyo cargo corre la excitación, y, con unas posibilidades más limitadas, - el de la disminución de la coherencia de las transiciones por medio de un campo eléctrico intenso que impida la degeneración de los niveles Zeeman en campos magnéticos débiles. Este último procedimiento se ha empleado con éxito en experimentos con excitación por haces iónicos (192), y probablemente sea también aplicable a un caso de excitación por electrones. Si - bien no elimina por completo las cascadas, sino sólo parcialmente, puede - resultar un método interesante si no es posible o no interesa utilizar haces de muy baja energía.

En su versión más drástica, el método de excitación electrónica controlada emplea haces de electrones de energía inferior a la del nivel inmediato superior al de interés (excitación umbral), con lo que se evitarían en absoluto las cascadas si se pudiera fijar con precisión la energía de - los electrones, pero, en una configuración experimental ordinaria (ver sección 1.3), los electrones del haz excitador distan mucho de ser monocromá-

ticos, y la tensión del ánodo determina tan sólo de una forma aproximada - la energía media del haz. Esta regulación, en valor medio y en dispersión, de la energía es especialmente difícil en la zona de las decenas de voltios, en la que se trabaja en la excitación con electrones de baja energía. Los otros dos inconvenientes de la excitación umbral son el pequeño valor que ordinariamente adopta la sección eficaz del nivel de interés en las - proximidades del umbral, con la consiguiente reducción de la emisión luminosa y la especial incidencia de los efectos de polarización (176).

En la tabla I se puede observar el efecto de las cascadas sobre la vida media aparente de un nivel. En ella (66) se comparan los valores obtenidos para las vidas medias de dos niveles del HeI usando excitación con - electrones monoenergéticos a 0'1 eV y a 11 eV por encima de la energía del nivel. Obsérvese que, en el último caso, al aumentar el número de exponenciales del ajuste realizado, la vida media del nivel converge hacia el valor obtenido en ausencia de cascadas, pero manteniéndose, en todo caso, - alejado.

TABLA I

Nivel (Paschen)	Umbral (una expon.)	11 eV sobre umbral		
		Aj. 1 expon.	Aj. 2 expon.	Aj. 3 expon.
2p ₂	18,7	59,2	28,2	25,2
			154,6	90,3
				234
2p ₈	19,7	52,3	29,0	27,4
			158,8	97,6
				249

En cualquier caso, debe tenerse muy en cuenta que la población relativa de dos niveles energéticos 1 y 2 ($n_1 < n_2$), n_2/n_1 , crece con la energía de excitación hasta unos 25 v, disminuyendo luego lentamente al continuar aumentando la energía. Por tanto, si la energía de excitación es ya superior a este valor, no se favorecen las cascadas por elevarla. En la fig. - 17, en que se representan las secciones eficaces para las excitaciones -

electrónicas desde el nivel fundamental al n relativos a las secciones eficaces para la población del primer excitado, en el hidrógeno, en función de la energía de excitación (105), se puede apreciar este efecto.

En situaciones en que la eliminación de las cascadas no sea posible, su identificación puede facilitar notablemente el análisis de la curva global de desexcitación. Esta identificación suele llevarse a cabo observando la variación de la curva al cambiar los valores de algunos parámetros que, como la energía de los electrones y el intervalo de excitación, modifican la población inicial relativa

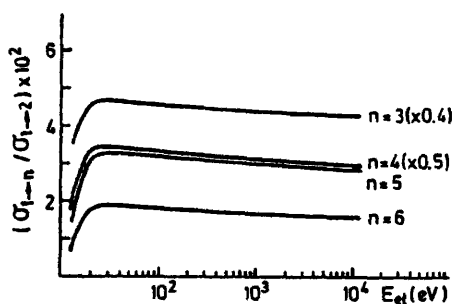


Fig. 17

de los estados superiores de excitación, o que, como la presión, permiten distinguir los niveles susceptibles de poblarse por autoabsorción de los no resonantes (259). La variación de la presión se ha empleado también a menudo en la elucidación de las diversas situaciones que se pueden presentar según los valores relativos de las vidas medias de dos estados en interconversión colisional, canal de despoblación frecuentemente difícil de distinguir de la combinación secuencial de dos cascadas en una curva experimental.

Si las cascadas no son evitables ni aislables, la consistencia del sistema de ecuaciones ligadas de las velocidades de población de los diversos niveles, conocidas sus poblaciones iniciales, proporciona un método muy seguro, aunque algo complejo, para la obtención de la vida media de un nivel poblado por toda una cadena de cascadas. El procedimiento, conocido como ANDC ("arbitrarily normalised decay curves") o ACDC ("analysis of correlated decay curves"), y que ha sido ya utilizado por diversos autores (20,175,176,260), tiene su primer precedente en las ecuaciones de Esson, propuestas en 1866 (261) para las reacciones químicas ligadas secuencialmente, y luego aplicadas por Soddy (262) en el diseño de su máquina analógica que simulaba curvas de decrecimiento con cascadas hasta de tercer or-

den. De hecho, la simulación de cascadas desde niveles de los que se posee alguna información constituye una aproximación sintética sencilla al conocimiento de la formación de una determinada curva experimental (69).

Un factor decisivo en el conocimiento de una curva experimental de desexcitación es el tiempo de medida, y ello no sólo porque, estando directamente relacionado con el número de cuentas acumuladas, esto es la "intensidad" inicial, determine la estadística de la curva y, con ella, la precisión de su forma, sino también porque, si se fija un límite inferior de relación señal:ruido como aceptable, desechando la porción de curva que no lo supere, que será la más alejada de la excitación, la duración de la historia conocida (aceptable) de una curva de desexcitación estará en razón directa del tiempo de medida, por estarlo de su intensidad inicial. Y el conocimiento de la zona de tiempos largos puede ser decisivo en la estimación de las cascadas, y, por ende, en la fijación de la desviación normal del valor obtenido para la vida media del estado de interés.

Es por esto que, aunque, para una intensidad inicial dada, la precisión de la vida media de interés crezca con la relación $N_j(0)/N_k(0)$, siendo $N_j(0)$ y $N_k(0)$ las respectivas poblaciones iniciales de los niveles de interés y poblador por cascada, ello es cierto sólo hasta que este valor sea tan grande que el tiempo de observación sea insuficiente para apreciar la débil cascada, que, no obstante su impedida evaluación, está modificando la componente principal. Existe, por tanto, un valor de la relación $N_j(0)/N_k(0)$ que minimiza la desviación normal de la vida media de interés, supuestos constantes el resto de los parámetros experimentales.

Otro factor que influye de forma muy importante en la exactitud con que puede medirse una vida media en presencia de cascadas es la similitud o disimilitud de las constantes de tiempo del nivel de interés y de los orígenes de aquéllas. Si estas últimas son muy largas o muy cortas frente a la vida media que se pretende medir, su influencia sobre ésta será muy diferida o muy súbita y, por tanto, despreciable en la zona en que se manifieste la exponencial "principal". Por el contrario, si la constante de tiempo de una cascada es demasiado similar a la vida media del nivel poblado, no es posible apreciar aislada su contribución sino a tiempos en que el ruido es excesivo, pudiendo llegar tales cascadas a imposibilitar la evaluación de esa vida media (263); en estos casos, de gran similitud de

vidas medias, la despoblación global del nivel de interés está mejor descrita, según Carré y col. (264), por el producto de un polinomio por una función exponencial que por la suma de dos exponenciales. Como regla general se puede afirmar que la influencia de las cascadas sobre la exactitud con que puede medirse la vida media del estado que pueblan aumenta con la similitud de las constantes de desexcitación y de las poblaciones de los estados pobladores y del poblado (9), aunque tal exactitud, o, dicho de otro modo, la precisión posible en la resolución de dos exponenciales, es una función compleja de las razones de estos parámetros homólogos (264).

Para el análisis de las curvas experimentales de desexcitación, multiexponenciales en presencia (corriente) de población por cascadas, se utilizan con frecuencia diversos algoritmos diseñados para optimizar los parámetros (cte. de tiempo y amplitud) de un número de exponenciales generalmente prefijado a cuya suma se deben ajustar, como el de mínimos cuadrados no lineal, usando el método de Gauss, empleado por Kayfallah (180). Estos algoritmos son casi siempre automatizables, conduciendo a programas, como el FRANTIC, desarrollado en el MIT, que, además, determina el número de componentes exponenciales (174). Estos ajustes automatizados distan, sin embargo, mucho de proporcionar buenos resultados, como se ha comentado en la sección 1.3. En una simulación realizada al efecto por Curtis (176) se comprueba que el ajuste por ordenador de una curva triexponencial artificial proporciona muy diversos valores para las vidas medias de las componentes analizadas según el número de exponenciales a que se realice el ajuste y el error estadístico, intencionadamente introducido. La calidad del ajuste aumenta con el número de exponenciales y disminuye al aumentar el error estadístico, pero la probabilidad χ^2 está muy lejos de informarnos de la verdadera bondad del ajuste efectuado, por lo que no se puede considerar el método de ajustes multiexponenciales como correcto.

No obstante, el ajuste de curvas a formas exponenciales compuestas es un método satisfactorio en muchos casos, y especialmente cuando la urgencia en disponer de valores aproximados permite admitir alguna imprecisión. El ajuste a formas de más de dos exponenciales no es, normalmente, satisfactorio, pero a menudo es suficiente una o dos.

Más interesantes son los ajustes restringidos, que se bosquejan a continuación. El número de parámetros de un ajuste multiexponencial es, en -

principio, el doble que el número de exponenciales que componen la función. Pero, como se verá, muchos de estos parámetros pueden conocerse "a priori". En ausencia de cascadas indirectas (orden superior a 1 en la fig. 13), la evolución temporal de la intensidad de la transición observada viene dada por (176):

$$I_{ji}(t) = \left[I_{ji}(0) - \sum_{k=j+1}^Z \frac{BI_{kj}(0)\alpha_j}{\alpha_j - \alpha_k} \right] e^{-\alpha_j t} + \sum_{k=j+1}^Z \frac{BI_{kj}(0)\alpha_j}{\alpha_j - \alpha_k} e^{-\alpha_k t} \quad [33]$$

donde $\alpha_n = 1/\tau_n$ y $B = A_{ji}/\alpha_j$, pudiéndose determinar A_{ji} a partir de las razones de ramificación medidas o calculadas. La medida de $I_{ji}(t)$ y de $I_{kj}(0)$ reduce el número de parámetros del problema del ajuste de Z exponenciales de $2Z$ a Z . Sin embargo, esto solo es posible, por desgracia, en ausencia de cascadas indirectas, como en el caso del ajuste de dos exponenciales, en que el número de parámetros libres se reduce de 4 a 2, con resultados espectacularmente mejores que en el ajuste no restringido, aunque las dos vidas medias sean próximas.

Naturalmente, este método mejora aún más si se pueden medir las vidas medias de los niveles superiores que pueblan por cascada al de interés y - estos valores se incorporan al ajuste restringido como parámetros fijos, - disminuyendo el número de los libres.

La limitación de los ajustes restringidos con Z parámetros a los casos en que no haya cascadas indirectas desaparece en el método de ajuste - por integración de las curvas de despoblación (176). La intensidad de una transición $j \rightarrow i$ viene dada, en función del tiempo, por

$$I_{jf}(t) = N_j(t) \cdot A_{jf} \quad (f \in \{i\}) \quad [34]$$

Considerando [34] y [31] e integrando:

$$\frac{I_{jf}(T) - I_{jf}(0)}{A_{jf}} = \sum_{k=j-1}^{\infty} \int_0^T I_{kj}(t) dt - \sum_{i=1}^{j-1} \int_0^T I_{ji}(t) dt \quad [35]$$

De donde:

$$A_{jf} = \frac{I_{jf}(T) - I_{jf}(0)}{\sum_k C_k - \sum_i D_i} \quad [36]$$

siendo:

$$C_k = \int_0^T I_{kj}(t) dt \quad [37]$$

y

$$D_i = \int_0^T I_{ji}(t) dt \quad [38]$$

La ecuación [36] permite calcular inmediatamente A_{jf} a partir de los valores de la intensidad de la curva experimental en dos momentos cualesquiera, $t=0$ y $t=T$, y de los valores de las intensidades de las cascadas, C_k , y de las desexcitaciones, D_i , integradas entre los mismos momentos, 0 y T. Evidentemente, tan sólo se deben considerar las cascadas directas, ya que las indirectas están implícitas en las formas de $I(t)$ de las primeras, pero es de la mayor importancia que se consideren todas las cascadas directas, lo que se verifica calculando A_{jf} ([36]) para diferentes intervalos de tiempo. Desde luego, es también imprescindible un buen espectro $I(\lambda)$ que permita la necesaria normalización común de las curvas de despoblación, aunque se pueden analizar conjuntamente las líneas no resueltas en el espectro si ambas corresponden al mismo tipo de transición (C o D). Este método proporciona excelentes resultados aunque el error estadístico sea grande. Las cascadas no medibles pueden substituirse por otras medibles con origen en el mismo nivel; si se conoce la razón de ramificación, y teniendo en cuenta que la dependencia temporal de ambas es la misma (ver ecuación [34]), basta una adecuada normalización. Si una cascada es immedible, pero se conoce su probabilidad, con ella puede generarse la cascada y

seguir adelante, lo que permite así considerar incluso transiciones no radiativas.

Por último, la vida media del nivel j se obtiene mediante un ajuste restringido con la ecuación [33], habiéndose absorbido las cascadas indirectas en las componentes directas.

No siempre son indeseables las cascadas, sin embargo. Estas componentes pueden contener información valiosa sobre las vidas medias de los estados superiores que contribuyen a la cascada, información eventualmente no obtenible a partir de su emisión directa (265), habiéndose desarrollado montajes al efecto en la técnica de excitación por pulsos electrónicos (266). Generalmente, este ardid se emplea cuando la desexcitación del estado superior se produce en la zona IR del espectro, y no es fácilmente observable, sobre todo con discriminación temporal del orden del nanosegundo, ya que los detectores usuales en esta zona de longitudes de onda tienen tiempos de respuesta notablemente mayores. Así, Khayallah intenta, en uno de sus trabajos (180), establecer las condiciones experimentales conducentes a la maximización de la contribución relativa de las cascadas a la radiación visible emitida por la desexcitación de estados inferiores, habida cuenta de la desfavorable relación de las razones de ramificación de otras cascadas no deseadas desde otros estados superiores y de la gran diferencia entre sus vidas medias. Naturalmente, una de las condiciones que se varía en este trabajo es la longitud del impulso electrónico de excitación, a cuyo valor es proporcional la contribución relativa de las cascadas de vida media larga, como ya se ha comentado.

Las cascadas se pueden emplear también como medio de excitación a niveles no resonantes, por ejemplo, excitando selectivamente con un laser sintonizado a la frecuencia adecuada un nivel resonante superior desde el que la probabilidad de transición al estado de interés sea grande (49,200). En tales casos, si el nivel directamente excitado es el k , y el j el poblado por cascada desde el k :

$$N_k(t) = N_k(0)e^{-A_k t} \quad [39]$$

$$\frac{dN_j}{dt} = N_j A_j + A_{kj} N_k \quad [40]$$

siendo A_k y A_j las probabilidades totales de transición desde los estados k y j , respectivamente, y A_{kj} la probabilidad de la transición $k \rightarrow j$. Introduciendo [39] en [40] e integrando, se obtiene la evolución temporal de la población del nivel de interés:

$$N_j = N_k(0) \frac{A_{kj}}{A_j - A_k} (e^{-A_k t} - e^{-A_j t}) \quad [41]$$

pudiéndose obtener $\chi_j = A_j^{-1}$ si se conoce A_k y se compara la forma de la curva $N_j(t)$ experimental con una familia de funciones $e^{-A_k t} - e^{-A_j t}$ generadas teóricamente para diversos valores del parámetro A_j .

Por último, se debe considerar el efecto de la presencia de cascadas sobre las medidas en transiciones polarizadas. Si los niveles degenerados de un estado atómico no se pueblan estadísticamente, sino que se establece una dirección privilegiada (como la del haz excitador, p.e.), la distribución espacial de la emisión no es isótropa, y la función temporal observada en el pequeño ángulo sólido subtendido por el detector no es representativa del conjunto de la emisión, si bien obedece a una distribución geométrico-temporal establecible teóricamente. Sin embargo, la repoblación por cascadas tiende a destruir la polarización inicial de la muestra, y, con ella, esta distribución angular de la intensidad. De hecho, si este efecto no se tiene en cuenta, pueden obtenerse variaciones de intensidad en una dirección dada de hasta el 33% (176), por causa de las cascadas, "despolarizantes", sin que, naturalmente, varíe la intensidad total integrada.

1.7 LOS METALES ALCALINOS

Los metales alcalinos, Li, Na, K, Rb, Cs y Fr, constituyen el primer grupo -subgrupo A- del Sistema Periódico de los Elementos. Ello está determinado por su configuración electrónica, que, sobre una estructura de capas cerradas, enormemente estable (momento angular total cero), correspondiente a la configuración electrónica total del gas noble que le precede - en el período anterior del último grupo del S.P., añade un único electrón en un orbital s. Este electrón está, así, débilmente retenido por la estructura cerrada interna, como lo muestran los bajos potenciales de ionización de estos elementos (tabla II).

La labilidad del electrón de valencia de los metales alcalinos es responsable de sus propiedades físicas y químicas más características. Así, - estos elementos son excelentes conductores eléctricos y fotoemisores, generalmente blandos y de punto de fusión bajo. Al ser los metales más electropositivos existentes, su reactividad química es extremada, aumentando al disminuir su electronegatividad, o también su potencial de ionización, esto es al descender en el grupo.

TABLA II (267)

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Conf. electrónica	[He] 2s	[Ne] 3s	[Ar] 4s	[Kr] 5s	[Xe] 6s	[Rn] 7s
1 ^{er} potencial de ion. (V)	5,36	5,12	4,32	4,16	3,87	-
2 ^a " " "	75,28	47,06	31,66	-	-	-
Punto de fusión (°C)	179	97,5	63,5	39,0	28,4	-
" " ebullición (°C)	1372	892	774	679	690	-

La química inorgánica, descriptiva y teórica de los metales alcalinos se encuentra recogida en diversos y excelentes textos, como el Mellor (268) para el K, Rb, Cs y Fr, y el Perel'man (269), libro de consulta muy completo sobre el Rb y Cs. En este trabajo, las únicas propiedades químicas de estos elementos que son de interés son las relacionadas con su manipula-

ción, que presenta los problemas derivados de su elevada reactividad. Esta reactividad se extrema en estado gaseoso, planteándose en el tipo de trabajo que se presenta en esta memoria el reto de luchar contra la extremada acción corrosiva de los vapores de los metales alcalinos a altas temperaturas, efecto mucho más importante y trascendente que la rapidez con que los elementos se recubren al aire con una capa de sus óxidos, que siempre puede evitarse o reducirse mediante su manipulación en disolventes aromáticos secos, atmósfera inerte o vacío. .

Para contener los vapores de los metales alcalinos se han desarrollado vidrios especiales, como la gelanita (270) o el vidrio de aluminosilicato 1720 de Corning, empleado en la construcción de ampollas al efecto (271, 272), para utilización hasta 500°C, pero su uso está limitado por la dificultad de su soplado y por su reactividad con los elementos alcalinos a temperaturas elevadas. Para la mayor parte del cuerpo de los continentes pueden emplearse con buenos resultados aceros inoxidables como el tipo 304 (120), aunque teniendo en cuenta su corrosión por los hidróxidos alcalinos estudiada por Gotzmann (273) para el CsOH, formado por reacción del Cs metálico con O₂ residual o H₂O de humedad (lo que marca la importancia de la ausencia de estos compuestos en recipientes de acero inoxidable conteniendo Cs para evitar su corrosión); la actividad corrosiva del vapor de CsOH es, no obstante, importante tan sólo por encima de 10⁻¹ atm (76 torr) de presión parcial, es menor que la del líquido y aumenta con la temperatura. Para las ventanas que necesariamente deben incorporar estas cámaras de acero para las aplicaciones espectroscópicas pueden emplearse, aunque con las limitaciones indicadas, los vidrios también utilizados en la construcción de ampollas (227), pero persiste el problema de su ataque a temperaturas altas. El reciente desarrollo de las técnicas de "tubo de calor", en que la ventana permanece a una temperatura baja mientras que el vapor alcalino a alta temperatura se mantiene entre regiones de gas inerte, ha mitigado significativamente el problema (274,275). En ciertas aplicaciones, sin embargo, es esencial disponer de una frontera bien definida entre el vapor y la ventana y, en estos casos, el zafiro sintético (alúmina cristalina), muy resistente a los vapores alcalinos calientes (120), proporciona la mejor combinación de resistencia a la corrosión y transparencia óptica (271). Para experimentos con Li, son más recomendables las ventanas de MgO, notablemente resistentes al ataque por este elemento (276,277). Los continen-

tes para Cs han sido también tratados en dos trabajos de Nakamura (278, - 279).

Sin embargo, los metales alcalinos, blandos, de bajo punto de fusión y de presión de vapor relativamente elevada, se cuentan entre los metales que menos problemas presentan para ser vaporizados y, aislados sus átomos, poder medir sobre ellos las vidas medias de sus estados por los métodos discutidos en las secciones precedentes (23), ya que, por simple calefacción en vacío, es fácil obtener una atmósfera adecuada del vapor atómico (297) e, incluso, haces atómicos (293,298) muy finos (102), más o menos colimados (40) y pulsados (299), sin necesidad de recurrir a técnicas más sofisticadas, como la pulverización (280), frecuentemente empleada en la medida de vidas medias atómicas de metales. Las medidas realizadas sobre estos vapores pueden presentar los problemas de autoabsorción (44,281) y de colisiones (194,227), ya estudiados, pero estos problemas no se plantean en medidas como las realizadas en ampollas selladas a presiones de vapor alcalino comprendidas entre 10^{-8} y 10^{-5} torr, aunque la presión residual sea del orden de $5 \cdot 10^{-4}$ torr (54). De hecho, se ha deducido teóricamente (282) que presiones de N_2 menores de $5 \cdot 10^{-2}$ torr no originan despoblación colisional de los estados excitados.

Como se acaba de apuntar, la obtención de una atmósfera de vapor alcalino suficiente para realizar sobre ella la medida de constantes atómicas se realiza mejor calentando el metal en vacío que en una atmósfera residual, siquiera sea ésta inerte. Y ello no porque la velocidad de evaporización dependa de la presión residual, de la que es intrínsecamente independiente (283), sino porque la difusión del vapor alcalino vaporizado por entre el gas residual que ocupa una cámara (284) se encuentra dificultada por éste, hasta llegar a hacer depender la presión de vapor aparente del metal alcalino de la presión de otro gas en el recinto, si ésta es del orden de algunos torr (285), al tiempo que una mayor presión de gas residual contribuye a aumentar los problemas colisionales y los de dispersión del agente excitador, en su caso. Además, la vaporización en vacío, primera etapa de la llamada destilación molecular, tan útil en éste (283) y en otros campos (286), y para la que se han desarrollado infinidad de instalaciones (287-289), proporciona un excelente medio de eliminación de las principales impurezas que acompañan a los metales alcalinos [H_2 , óxidos,

C y metales (289,290)], si se toma la precaución de emplear bombas sin aceite (como las de absorción de zeolita) si se quiere evitar la contaminación con carbono procedente de los aceites de las bombas usuales (290). Las condiciones de eliminación y contenidos residuales de diferentes impurezas en la destilación molecular del potasio han sido tabuladas por Ordynskii (290) para su sistema.

Naturalmente, la destilación molecular completa puede utilizarse para purificar el metal antes o en el momento de introducirlo en la cámara o ampolla (289) en que se vá a someter a la espectroscopía. Esta purificación previa está especialmente indicada si el recinto que va a contener el metal se vá a mantener bajo vacío estático.

Otra, y muy importante, de las ventajas de la vaporización en vacío y de la destilación molecular consiste en la posibilidad de trabajar a temperaturas muy inferiores a las que serían necesarias a presión atmosférica, ya que la temperatura de la transición fase condensada-vapor es función inversa de la presión del vapor, estando ambas variables ligadas por una expresión del tipo (292):

$$\lg p = A - B/T$$

[42]

En la fig. 18 se representan las presiones de vapor de los metales alcalinos en función de la temperatura, marcándose los puntos triples, en que coexisten en equilibrio sólido, líquido (291) y vapor y que marcan, so-

bre la curva $p_v(T)$, la separación entre los tramos correspondientes a las transiciones sólido \rightarrow vapor y líquido \rightarrow vapor. A presiones inferiores a la correspondiente al punto triple, la vaporización tendrá lugar desde el sólido (sublimación), sin fusión, y a presiones superiores desde el líquido,

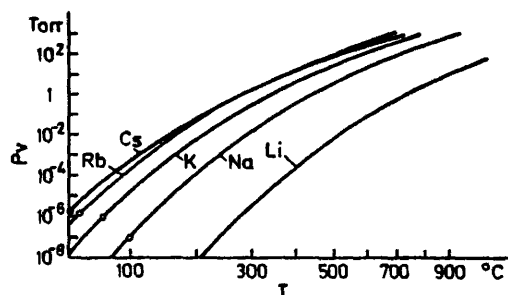


Fig.18

previa fusión a la temperatura del punto triple correspondiente.

La evaporación desde una superficie sólida puede, sin embargo, bloquearse por impurezas (principalmente, óxidos) capaces de formar películas protectoras cuya dureza y grosor pueden ser considerables, como puede verificarse en los residuos de la destilación (292,289). En estos casos, el factor determinante de la velocidad de liberación del vapor puede ser su difusión a través de las películas superficiales. Bajo esta capa de óxidos hay normalmente otra de gases adsorbidos en la superficie del metal, que escapan en cuanto consiguen abrir una brecha en aquélla, acusándose en forma de un aumento súbito de presión que pronto remite, con recuperación del valor normal.

Influencias como ésta, ajenas a la termodinámica del metal puro, pueden modificar, y, de hecho, modifican, las condiciones de destilación o vaporización teóricas, pero no suponen dificultades importantes en la práctica experimental, que puede realizarse en conjunto de condiciones muy variadas, como puede observarse de las condiciones de destilación de Martín (289), 65°C y 10^{-6} torr, y Ordynskii (290), 300-320°C y $(1-2) \cdot 10^{-2}$ torr, para el potasio, si bien coinciden en las condiciones de la desgasificación previa. En cualquier caso, debe tenerse en cuenta que la velocidad de destilación aumenta con la temperatura, ya que así aumenta la presión de vapor.

Introduciendo el elemento en la ampolla o cámara que ha de contenerlo es muy importante que ésta esté diseñada de tal forma que permita controlar su fase (102) en diferentes zonas, provocando su condensación en el lugar conveniente (293) y evitándola donde sea indeseable (120), así como la densidad del vapor (294), a través de su presión. La forma más corriente de controlar la presión de vapor en la que se podría llamar "zona óptica" es mediante la temperatura de un apéndice de la cámara o ampolla, que contiene la mayor parte del metal y que se mantiene por debajo de la temperatura de la "zona óptica", donde, en consecuencia, no deben producirse condensaciones (295,296,120,271). Así, al tiempo que se pretende ajustar mejor la densidad de átomos en esta zona (296), se evita la muy indeseable condensación en las ventanas (54), condensación que también se puede combatir, a la vez que se establece un doble sello de vacío, mediante la doble ventana con vacío intermedio (120). En este esquema pueden considerarse tí-

picas para el potasio las condiciones de Phelps (120), que, bajo un vacío base de 10^{-7} - 10^{-6} torr, evapora el metal desde un apéndice calentado a 60-145°C (10^{10} - 10^{13} át/cm³) mientras mantiene la zona óptica de la cámara a -200°C. Pero, como muy bien objeta Link (54), que trabaja entre 10^{-8} y 10^{-5} torr de presión de alcalino, debido a las bajas densidades del vapor y, -por tanto, a las muy bajas velocidades de transporte de masa, así como a -la adherencia del metal a las paredes de la cámara, no es realmente posible controlar la presión de vapor en la cámara con la temperatura de una -zona fría, como se ha comprobado observando el mantenimiento de altas densidades de Rb (10^{-5} torr) durante varias horas en la mayor parte de una cámara calentada sobre 100°C con una zona fría a 77K. De hecho, la presión -depende tanto de la temperatura de la zona fría como de la temperatura de la zona óptica o cuerpo principal de la cámara.

Por tanto, si se desea conocer con alguna precisión la densidad del -vapor en la zona óptica (lo que no siempre es necesario) y esta densidad -no se puede inferir con seguridad de la temperatura del "almacén" de metal alcalino anejo a la cámara, es preciso medirla, y ello se puede realizar mediante la determinación de la densidad óptica en absorción resonante (120). Desde luego, no es posible medir la presión de vapor directamente -en la pared de la cámara, ya que la presión medida de esta forma incluye -la presión de los gases residuales además de la de vapor alcalino (292).

La temperatura de la cámara es también una variable importante, ~~siendo~~ la imprecisión en su medida origen de uno de los dos principales errores que se pueden introducir en la medida de vidas medias, pudiendo llegar este error al 3% (281). El valor óptimo de la temperatura para las medidas espectroscópicas en los metales alcalinos depende, naturalmente, del elemento y de lo que se pretenda medir, oscilando, para el K, en torno a los 200°C (227,120), obteniéndose, al parecer (298), sus mejores espectros en experimentos de cruzamiento de haces con electrones a 220°C. Esta variable no es tampoco, sin embargo, fácil de precisar si se mide lejos del centro óptico de la cámara, debido al grado de vacío normalmente existente y a la conductividad térmica del vapor alcalino, que ha sido objeto de un reciente estudio experimental para el K (300).

En el caso de la producción de haces atómicos, es interesante reseñar aquí la posibilidad de obtener haces de metales alcalinos vaporizados con

una distribución de velocidades bastante estrecha por iluminación intensa del elemento sólido con un laser o una lámpara de destellos (299, 301, 302). Esta técnica es aplicable a otros elementos.

Por último, dos aspectos más a tener en cuenta cuando se manejan metales alcalinos vaporizados y condensables son la presencia en el vapor, aunque minoritaria, de moléculas diatómicas del metal (293, 272), que, en el caso del Cs_2 , no llega al 0'07% a las temperaturas usuales más elevadas - (303), y la influencia de las películas de metal alcalino sobre la emisión termoiónica de los cátodos en experimentos con excitación electrónica. Estas películas, adsorbidas sobre la superficie del cátodo (117), rebajan notablemente la función de trabajo de su material (116) aunque sean discontinuas y de entidad inferior a la monocapa. Este sería, desde luego, un efecto favorable del bombardeo electrónico de vapores de metales alcalinos.

71

CAPITULO 2

SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 EL CONJUNTO. LA CAMARA. VACIO

El método experimental adoptado en el trabajo objeto de la presente memoria, tras diversos ensayos de excitación por descarga de alta y baja tensión que no llegaron a proporcionar resultados satisfactorios, ha sido el de excitación del vapor de potasio por impulsos electrónicos de baja energía, procedentes de un filamento y modulados por reja, en una configuración triódica alojada en una cámara de acero mantenida bajo alto vacío - dinámico, selección de transición por monocromador de red, detección de fotones individuales en coincidencia retardada con el comienzo de cada impulso excitador, medida de este retardo por conversión en impulso de tensión de amplitud proporcional y almacenamiento lineal de estos impulsos para reconstruir la distribución temporal de la emisión fluorescente tras cada excitación, tal como se ha expuesto ya en la sección 1.3. En la figura 19 se muestra una fotografía en que se aprecia la mayor parte del conjunto experimental, con las fuentes de alimentación de la reja y el filamento, el microamperímetro para la medida de la intensidad de la corriente de ánodo, una escala para la determinación del ritmo de recuento de fotones y el ajuste manual de la calibración del monocromador, los dos módulos del CTA, un retardo calibrado, la fuente de alimentación de estos circuitos y la del circuito biestable, el generador de impulsos, la fuente del ánodo y la del fotomultiplicador en primer término, el autotransformador variable de alimentación de la fuente del filamento y la caja estanca a la luz que contiene el sistema óptico (cámara, lente de enfoque, monocromador y fotomultiplicador) y el circuito biestable en el centro, el sistema de vacío, medidores y reguladores de presión y temperatura más allá y, por último, el ALC con sus módulos accesorios al fondo. La figura 20 muestra un esquema de conjunto de los elementos fundamentales, que se analizarán en detalle a lo largo del presente capítulo.

El núcleo de todo este sistema es, desde luego, la cámara de excitación, que se presenta en la figura 21. Consiste, fundamentalmente, en un cilindro de acero inoxidable tipo F-314, abierto por su base superior y provisto de un arrollamiento helicoidal de "termocoax" calefactor y de tres aberturas en su pared, a la misma altura y a 90° entre sí. Observando la cámara desde su base abierta y según el eje de simetría del cilindro y recorriendo estas tres aberturas en el sentido de las agujas del reloj, la

primera corresponde a la toma de vacío, prolongándose en un brazo inclinado

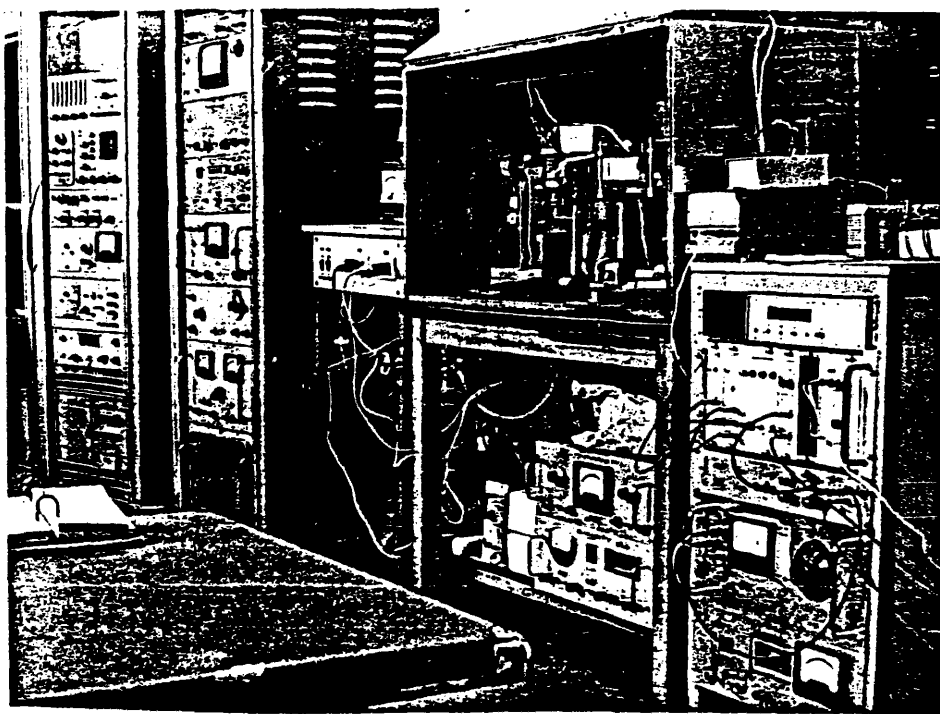


Fig. 19

y provisto de calefacción por arrollamiento individual de "termocoax" y refrigeración por ventilador centrífugo que debe actuar como condensador del potasio vaporizado y termina, tras un tramo de alejamiento térmico para - protección de las juntas t-óricas de neopreno, en una brida normalizada - NW10 para su conexión al sistema de vacío, la segunda a una entrada de gas terminada, tras un tramo de alejamiento térmico, en otra brida NW10, por - donde se une, previa válvula de aguja Leybold mod. 17319 para dosificación y llave Leybold mod. 281.50 a una botella de argón provista de manorreduc- tor, y la tercera a la salida de fotones, a través de una ventana de vi-

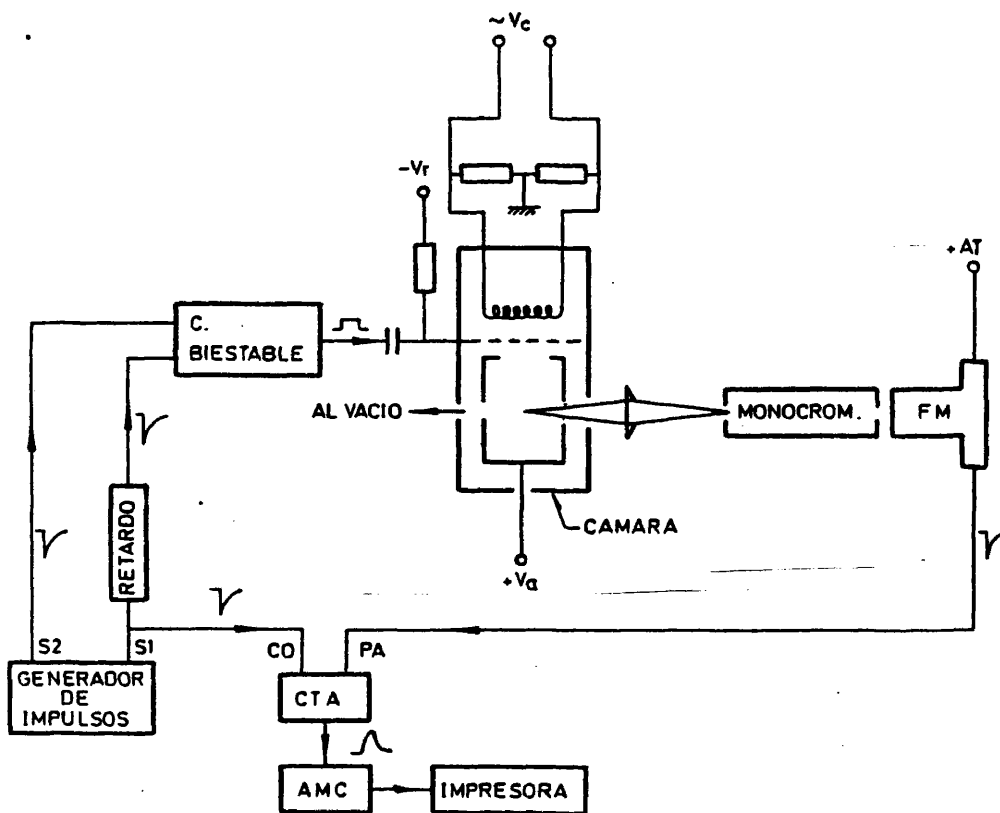


Fig. 20

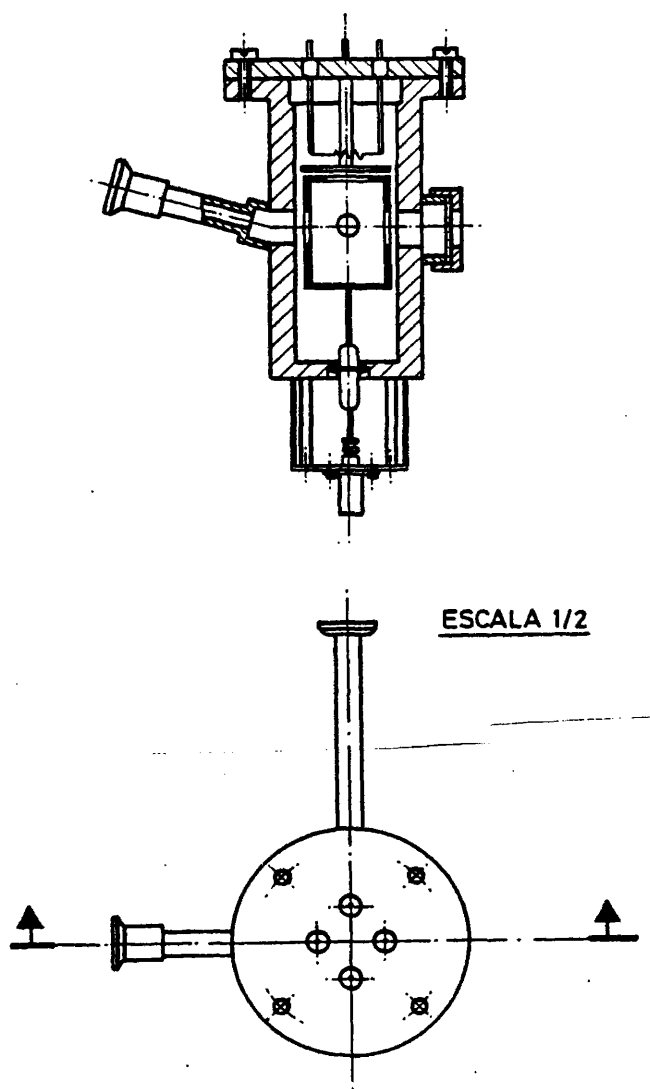


Fig. 21

drio Pyrex (excelente transmisión óptica entre 350 y 2500 nm) de 6 mm de espesor sujeta con una brida roscada a un pequeño brazo con arrollamiento de "termocoax" calefactor conectado en serie con el del cuerpo de la cámara y calorifugado con revestimiento de cordón de amianto encapsulado, lo que convierte esta zona en la más caliente de la cámara, para evitar condensaciones de potasio en la ventana. El sello de vacío entre la ventana y el brazo de acero, de borde biselado, se logra con una junta tórica construida a partir de cordón de silicona, perfectamente resistente a las temperaturas de funcionamiento de la cámara, que se sitúan en torno a los 200°C.

La base cerrada del cuerpo de la cámara aloja un robusto pasamuros cerámico, cuyo disco de "Kovar" (aleación Fe-Co-Ni) está soldado con plomo puro a un casquillo de cobre, soldado a su vez con plata al acero de la cámara. La soldadura de los pasamuros al cuerpo de la cámara ha supuesto un problema tecnológico de ardua resolución, habida cuenta de la elevada temperatura de funcionamiento de la misma, superior a la de fusión de las soldaduras ordinarias basadas en el estaño y de la imposibilidad práctica de someter sin fractura la cerámica de los pasamuros a las elevadísimas temperaturas (del orden de 950°C) necesarias para la aplicación de las soldaduras de plata, problema que, en el caso del pasamuros inferior está agravado por la corrosión por el potasio líquido, destructora de toda aleación metálica. En el caso de este pasamuros, la rigidez mecánica ha podido conseguirse con una vida aceptable mediante soldadura de plomo puro (410) preparada a propósito, si bien la corrosión progresiva de esta soldadura hace necesario, en ocasiones, acudir a pastas de silicona vulcanizable, como la Silkron SPG9600, F.I.P.G., de Kraft, que resistan las temperaturas de funcionamiento de la cámara, para obturar eventuales fugas de vacío. Este pasamuros permite unir el ánodo, cilindro hueco de acero atornillado a su eje y provisto de dos orificios frente a la ventana, con un conector coaxial sujeto exteriormente a la base de la cámara.

Por último, la base abierta se cierra con una tapa del mismo acero que el de la cámara provisto de cuatro pasamuros uniformemente distribuidos correspondientes, en parejas, a los dos soportes a que se atornillan los extremos del filamento, consistente en un arrollamiento de 1 mm de diámetro interno de unas 18 vueltas de hilo de tungsteno de 0'1 mm de diámetro.

tro, y a los dos soportes a que se atornilla la reja, consistente en una corona circular de acero a la que se suelda por puntos una red de hilos de tungsteno de 0'1 mm de diámetro con una luz de unos 3 mm, que se mantiene a una distancia aproximada de 2 mm de la línea más próxima del filamento. Los discos de "Kovar" de los pasamuros están soldados al acero de la tapa con soldadura Costolín 157, de Soldatec, S.A., soldadura basada en plata y estaño de punto de fusión intermedio ($\sim 250^{\circ}\text{C}$), inferior al del Pb (327°C) pero suficiente, de menor resistencia al efecto combinado del calor y el potasio fundido que este elemento, pero de aplicación mucho más fácil. Esta soldadura se ha aplicado también en todas las varillas que atraviesan los 5 pasamuros de la cámara. Eventualmente, ha sido también necesaria la aplicación de silicona vulcanizable termorresistente como sellador de vacío. La tapa se adapta a la cámara por una junta tórica fabricada a partir de cordón de silicona, que se aloja en una caja realizada al efecto en la cámara, corriendo la rigidez mecánica de la unión a cargo de cuatro tornillos.

El diseño de la cámara ha tenido muy en cuenta la minimización de la luz recogida a través de la ventana procedente del filamento,

a través de las distancias y diámetros de las piezas del conjunto filamento-ánodo-condensador-ventana. La razón de no haber empleado en la construcción del filamento materiales con menor función de trabajo que el tungsteno, como los cátodos de óxido o el tungsteno toriado, que habrían producido menor relación emisión luminosa/emisión electrónica, reside en que los primeros podían contaminar indeseablemente el sistema, mientras que el efecto reductor de la función de trabajo que el Th presenta en el W se reduce y desaparece al poco tiempo de su funcionamiento sometido al bombardeo iónico de una atmósfera de K, que arranca paulatinamente el Th de la superficie del W.

La temperatura de la cámara se mantiene en el valor deseado, con una precisión mejor que $\pm 1^{\circ}\text{C}$, mediante un regulador de Controles Digitales, S.A., que dosifica la potencia suministrada al arrollamiento calefactor en función de la diferencia entre la señal proporcionada por un termopar (418-420) de cromel-alumel cuya soldadura caliente se ha ajustado a la pared de la cámara y un valor de consigna determinado por la temperatura que se quiere fijar. Habida cuenta de la baja resistencia eléctrica del arrolla-

miento calefactor, fue necesario modificar el regulador para proporcionarle una alimentación de potencia a baja tensión, mediante transformador, in dependiente de la alimentación de sus circuitos electrónicos de regulación.

Tanto la temperatura de la cámara como la del condensador, obtenida - también mediante termopar de cromel-alumel y controlada por un autotransformador variable que alimenta, a voluntad, el primario de un transformador cuyo secundario atiende el arrollamiento calefactor, o un ventilador - centrífugo, son ofrecidas, en presentación analógica o digital, por sendos milivoltímetros Keithley, a donde se conducen las señales después de su pa so por sendos circuitos correctores (421) por la pérdida en las soldaduras frías, que se mantienen a T ambiente, y por un conmutador.

Los circuitos correctores de señal tienen por misión introducir en el circuito de cada termopar una tensión opuesta a la generada en su soldadura fría por el hecho de mantenerse a T ambiente, permitiendo así restablecer la correspondencia tabulada para la temperatura de la soldadura calien te con la fría a 0°C. Cada uno de estos circuitos, cuyo esquema se muestra en la figura 22, está alimentado por una pila de 1'5 v, y permite, mediante un termistor de coeficiente negativo cuya función R(T) se corresponde - estrechamente con la V(T) del termopar en un amplio rango de temperaturas ambientales, reproducir automáticamente la tensión generada en su soldadura caliente, una vez realizados los oportunos ajustes iniciales mediante - sendos potenciómetros de ajuste grueso y fino.

En la figura 23 se muestra un esquema del sistema de vacío empleado - (411-413) y en la 24 el de su instalación eléctrica. El sistema de vacío - consta de una bomba rotatoria de paletas Leybold Trivac D2A, una bomba difusora Leybold Leybodiff 30L refrigerada por aire con aceite Diffelen normal (414,415), una trampa (416) refrigerada a 77K con nitrógeno líquido, - una llave de bola de baja impedancia, Leybold mód. 174.93, un manómetro - (417) Penning AV-64-14, de Alto Vacío, S.A., una conducción "tombac" flexi ble Leybold mod. 185.42 hasta el banco óptico, una llave Leybold mod. - 281.50 y un manómetro de termopar mod. 801, de Telstar, además de dos llaves de bola accesorias. También se han empleado, cuando se han necesitado, sendos detectores de fugas de halógenos, Leybold mod. LD-21, y de helio - (espectrógrafo de masas), Portatest mod. 925-40, de Varian.

El vacío básico con que ha trabajado este sistema, en presencia de X en la cámara, ha sido del orden de 10^{-5} torr.

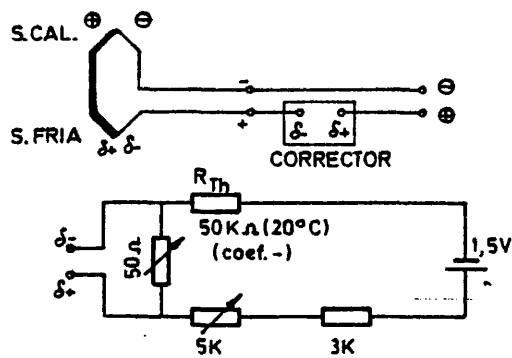


Fig. 22

La instalación eléctrica del sistema de vacío se alimenta con tres fases activas, neutro y tierra. Incluye la alimentación e interruptores de las bombas, el sistema de protección de la difusora, que interrumpe su alimentación si se desconecta la rotatoria y dos cuadros de tomas de corriente, a 220 y 125 v, para aparatos accesorios, como manómetros, reguladores y mV-metros.

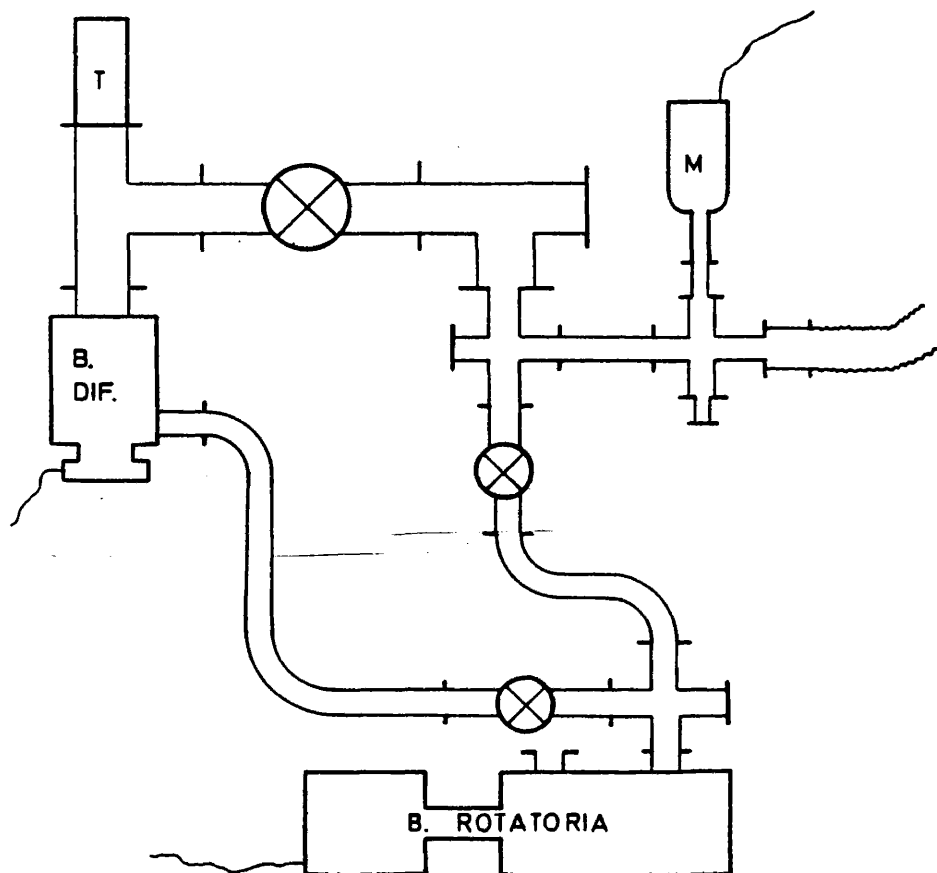


Fig. 23

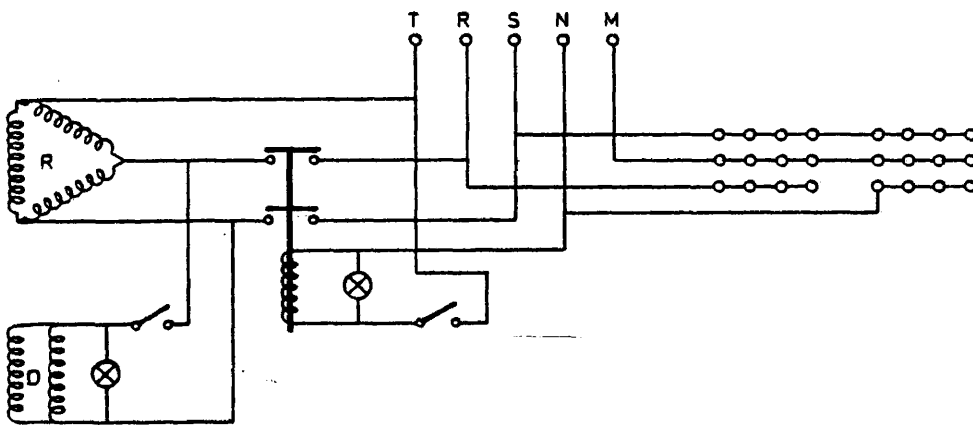


Fig. 24

2.2 EL SUBSISTEMA EXCITADOR

En la figura 25 se presentan en mayor detalle los circuitos eléctricos responsables de la excitación del vapor de potasio que ocupa la cámara. Los rectángulos en línea de trazos encierran las fuentes de alimentación y de polarización construídas expresamente en el laboratorio (a excepción del "variac", autotransformador variable, de C.E.I.), mientras que

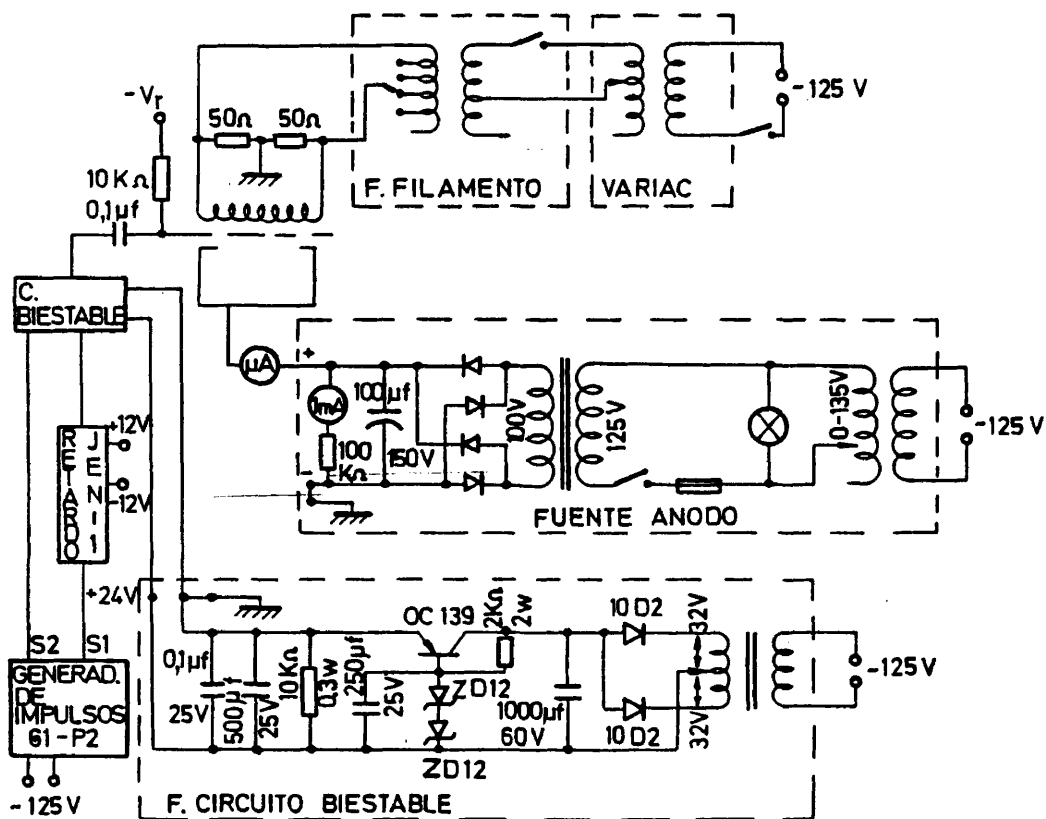


Fig. 25

las polarizaciones cuya fuente no se representa son comerciales (caso de la fuente de polarización de la reja, fuente de cc de 0-30 v, masa flotante, de Technos Electrónico) o construídas en el laboratorio con antelación a la realización de este trabajo (caso de la fuente de polarización del retardo, que también polariza a los dos módulos del CTA, fuente de cc de \pm 12 v y masa). El generador de impulsos es un modelo antiguo de construcción JEN, el G1-P2, que dispone de dos salidas para impulsos negativos de 0-5 v (ajustados a \sim 4 v en este trabajo), con frecuencia común y variable entre 1 y 10^6 Hz (en las experiencias principales de este trabajo se ajusta a 25316 Hz modificando una de sus frecuencias normales) y desfase continuamente variable entre 0 y 1300 ns entre los impulsos de ambas salidas.

El retardo, calibrado por superposición fotográfica y medida en microscopio comparador de la onda de un oscilador de cristal de cuarzo, de período conocido y contrastado por medida de su frecuencia en el Laboratorio Central de Metrología y Calibración de la Armada, con un impulso S1 del generador retardado por sus tres posiciones (fig. 26), es del modelo JEN-1 y se emplea para retardar el comienzo de la excitación respecto del origen de tiempos señalado al CTA, así como para calibrar periódicamente el sistema de conversión y almacenamiento que se estudiará en la sección 2.4.

Por último, el circuito biestable, construído expresamente y cuyo esquema se recoge en la fig. 27, proporciona impulsos positivos rectangulares de caída ~~muy~~ rápida (\sim 4 ns), amplitud 20 v y duración proporcional al desfase entre los impulsos que le llegan por las entradas 1 y 2, a la sazón el S1 retardado por el retardo JEN-1 y el S2, pudiendo ajustarse este desfase y, por tanto, la duración del impulso de salida del biestable, que será la de cada proceso de excitación en la cámara, con el retardo variable del generador G1-P2, de forma continua. La duración típica de estos impulsos es de unos 350 ns.

De los tres componentes fundamentales del sistema excitador, integrados en una configuración triódica, el filamento emisor de electrones es el verdadero responsable primario del bombardeo del vapor. Este filamento, descrito en la sección precedente, emite electrones por efecto termoiónico cuando se calienta a una temperatura próxima a 2600°C por efecto de la corriente alterna que le suministra una fuente de baja tensión de salida discontinuamente variable. Para evitar las deformaciones y fracturas origina-

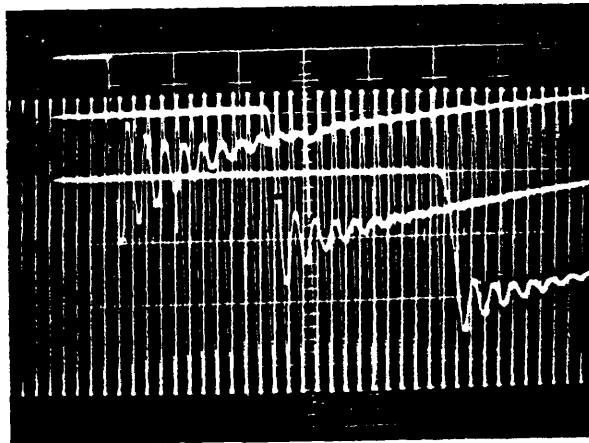


Fig. 26

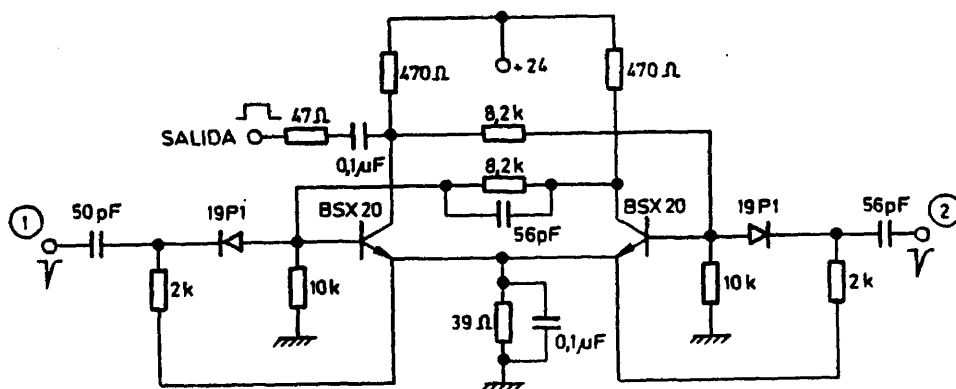


Fig. 27

das por los transitorios que acompañan a su conexión y desconexión brusca, este filamento se enciende y apaga lentamente, alimentando su fuente a través de un autotransformador variable, que, al tiempo, permite fijar con precisión su tensión de trabajo, que oscila en torno a los 9 v. El filamento, cátodo del sistema triódico, se polariza a 0 v poniendo a masa su centro.

La reja, también descrita en la sección anterior, es el elemento controlador de los procesos de excitación, al modular el haz continuo de electrones emitido por el filamento en su paso hacia la zona óptica. En principio, está permanentemente polarizada a una tensión negativa próxima a -20 v cortando así el paso de corriente al ánodo, y permitiendo el paso de los electrones excitadores tan sólo cuando, con la frecuencia establecida en el generador G1-P2, los impulsos producidos en el circuito biestable compensen su polarización permanente.

El ánodo, por último, tercer elemento del triodo, tiene la forma reseñada asimismo en la sección 2.1, polarizándose con una fuente de cc de 0-100 v continuamente variable. Esta tensión de polarización del ánodo, que es la que principalmente determina la energía de los electrones a la llega da a su interior, en que tienen lugar fundamentalmente las colisiones con los átomos del vapor cuya posterior desexcitación se detectará, se fija en diversos valores según la excitación que se trate de producir (y las casca das ~~que se~~ pretendan evitar), siendo +38 y +100 v los valores más empleados en las medidas de KI y de KII, respectivamente. El microamperímetro intercalado en este circuito de placa permite medir la corriente electrónica en cc, esto es, sin polarización en la reja, que suele ser de unos 3 mA, - confirmar el origen termoiónico de esta corriente, dejando flotante la reja, y conocer la intensidad media de la corriente del ánodo en el modo pulsado, que suele ser de unos 20 μ A (intensidad "de pico" durante cada excitación, \sim 2 mA), todo ello en presencia de atmósfera de K (en vacío todas estas corrientes son mucho menores, debido a la ausencia de plasma).

2.3 EL SUBSISTEMA OPTICO

Durante el lapso de tiempo que dura cada proceso de excitación, que coincide, como se ha dicho, con la duración del impulso proporcionado por el circuito biestable, el bombardeo de los átomos de K por los electrones promueve a un buen número de ellos a diversos estados excitados, que, en su regreso al estado fundamental, emitirán los fotones correspondientes a las transiciones que los unan a este estado.

Si se pretende estudiar por separado la permanencia media de los átomos en cada estado excitado, la siguiente operación debe consistir en recoger la emisión del plasma, analizarla en sus diversas longitudes de onda, seleccionar los fotones correspondientes a una transición con origen en el estado de interés y contarlos.

Los elementos encargados de llevar a cabo estas operaciones, recogidos en la fig. 20, son una lente planocóncava, montada en un extremo de un cilindro de latón cuyo otro extremo coincide con la ventana de la cámara - (ajuste que, con el auxilio de un cordón de amianto tiene gran importancia en la prevención de depósitos de K en el centro de la ventana, al impedir su refrigeración, constituyendo casi una ventana doble), que permite enfocar el círculo negro exento de reflejos de la luz del filamento sobre la rendija, en este caso de 0'1 mm, de un monocromador de red Jobin Yvon No. 5/397 UV, con rendija de salida asimismo de 0'1 mm. La resolución del monocromador con este juego de rendijas es de 5 Å. La longitud de la rendija de entrada se adecúa al diámetro de la imagen del "círculo negro" mediante un limitador de cuña incorporado al monocromador, mientras que la cuña de la rendija de salida se mantiene abierta al máximo. El rango de este monocromador es 200-900 nm, e incorpora un motor síncrono que hace desfilarse la radiación analizada ante la rendija de salida a una velocidad de 50 nm/min y que se utiliza en el registro del espectro del K que se estudia en el capítulo 3 de esta memoria así como del espectro del A, permitiendo, por asignación de sus líneas, calibrar el monocromador.

Por último, la salida del monocromador se adapta frente a la ventana de un fotomultiplicador Philips 56AVP, la respuesta espectral de cuyo fotocátodo de $\text{Cs}_3\text{Sb-O}$, tipo S-11, se recoge en la fig. 28. El fotomultiplicador, alimentado con AT de +2400 v, está adaptado a la detección de fotones

individuales, comentada en la sección 1.3, con el montaje que se muestra -

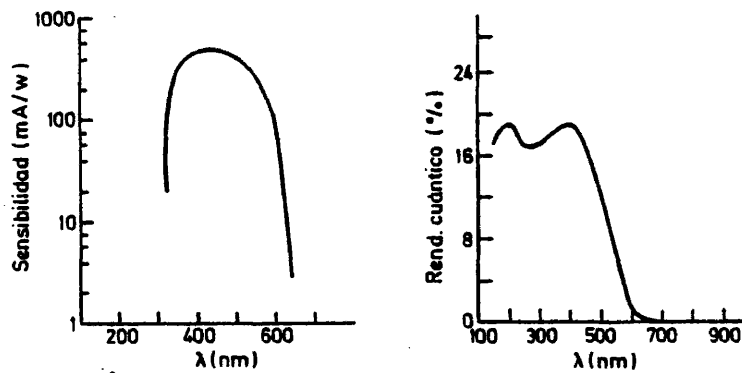


Fig. 28

en la figura 29, y proporciona, como respuesta a cada fotón detectado, un impulso negativo de aproximadamente 4 v de amplitud, que será conducido al

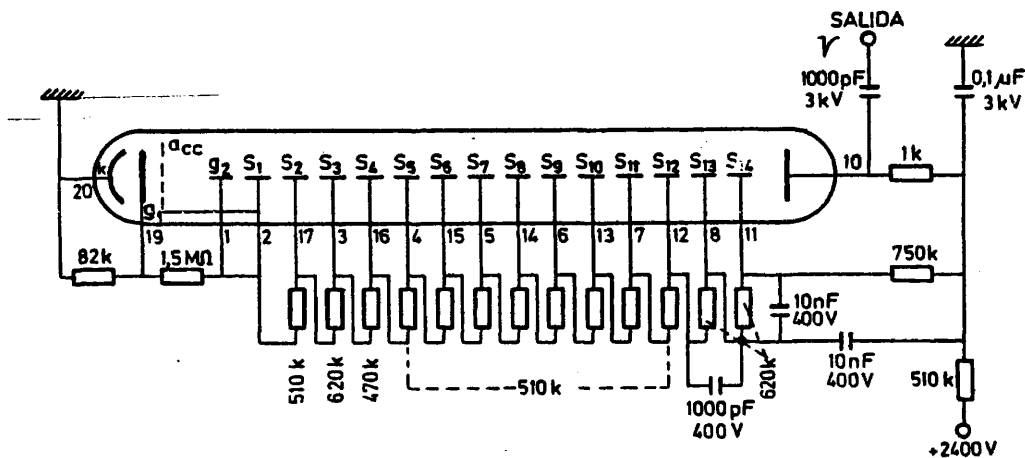


Fig. 29

CTA como impulso de parada, con el efecto que se describirá en la siguiente sección.

2.4 EL SUBSISTEMA ELECTRONICO

Se reúnen en esta sección, bajo la denominación de subsistema electrónico, los elementos del sistema experimental, CTA y AMC, encargados de medir las permanencias de los átomos en sus estados excitados y de clasificar y almacenar estos tiempos de permanencia, para después proporcionar un histograma de su distribución.

El primer elemento, el convertidor tiempo-amplitud, proporciona, como respuesta a la llegada de un impulso negativo "de comienzo" procedente de la primera salida del generador de impulsos usado para la pulsación del haz (véase sección 2.2) y de otro, asimismo negativo, "de parada", procedente del fotomultiplicador cuando éste ha detectado el primer fotón tras cada excitación, un impulso positivo de amplitud proporcional al tiempo transcurrido entre la llegada de ambos impulsos.

El CTA puede considerarse compuesto por dos circuitos, el generador de rampa lineal y el de puerta lógica y formador de impulsos positivos, montados en sendos módulos separados.

El primer módulo del CTA, cuyo esquema se muestra en la fig. 30, responde a cada impulso, de comienzo y parada (de amplitud mínima 0'9 v), con un impulso rectangular negativo de amplitud fija (2 v) y duración tan sólo dependiente de la capacidad de los condensadores de los circuitos monoestables correspondientes, rotulados en la figura con el valor "300 pf" pero que, en realidad, se han modificado en diferentes series de medidas entre 150 y 600 pf, con lo que la duración de los correspondientes impulsos de salida se ha visto establecida entre unos 800 y 2900 ns, a fin de modificar el rango de tiempos medibles con este circuito, que depende de la duración de estos impulsos, que debe ajustarse a valores iguales en ambos. Estos impulsos de los monoestables, separados por el mismo tiempo que medió entre la llegada de los impulsos de comienzo y parada, se conducen a un circuito generador de una rampa lineal negativa que funciona como tal durante el tiempo de solapamiento de los impulsos de los monoestables (razón por la cual el tiempo medible con este instrumento oscila entre 0 ns y la duración de estos impulsos), proporcionando así a su salida un impulso negativo de amplitud proporcional a la diferencia entre la duración de los impulsos de los monoestables y la separación de sus comienzos, variable en



Fig. 30

entre 0'7 y 7'6 v en este trabajo puesto que este intervalo depende del condensador cuya carga la origina, que figura en el esquema con el valor de - 470 pf pero que ha oscilado en diferentes series de medidas entre 220 y - 1000 pf. La duración de la rampa oscila, en las mismas condiciones, entre 0'3 y 2'8 μ s, y la descarga del condensador (ascenso del impulso) entre - 150 y 200 μ s, aproximadamente.

Esta rampa, así como los impulsos de salida de los monoestables del - primer módulo del CTA, se conducen al 2º módulo, cuyo esquema se ofrece en la fig. 31 y que se compone de los circuitos de permiso de la puerta y de la puerta lineal. Este módulo genera un impulso cuadrado, de unos -5 v por 2 μ s que actúa como puerta de muestreo de la rampa cada vez que se recibe un impulso (del monoestable) de parada tras uno de comienzo, dentro de la duración del segundo, e invierte la polaridad del impulso muestreado sobre la rampa, ofreciendo así un impulso de salida positivo, de anchura y tiempo de elevación uniformes, mucho más conveniente para su posterior tratamiento por el AMC que el negativo de anchura y tiempo de descenso variables (rampa). La amplitud de este impulso sigue siendo, naturalmente, proporcional a la diferencia entre la duración de los impulsos de los monoestables y la separación en el tiempo del impulso S1 del generador y del proporcionado por el fotomultiplicador, oscilando su duración entre 5 y 14 μ s y su amplitud entre 1'3 y 6'0 v, aproximadamente, según los condensadores instalados en el primer módulo en las distintas series de medidas realizadas en el curso de este trabajo. Al uniformar los impulsos, este 2º módulo del CTA mejora la linealidad diferencial en el AMC y, al no proporcionar - impulso sino cuando la señal del fotomultiplicador es posterior a la del - circuito excitador (S1) dentro del rango de medida, reduce el fondo a la - mitad, ya que el primer módulo produce rampas con independencia del orden de llegada de los impulsos y la distribución de fotones espúreos en torno de los impulsos de excitación es simétrica en el tiempo.

Los impulsos positivos procedentes del CTA son conducidos, a través - de la unidad de entrada mod. 210, provista de amplificador, conversor analógico-digital y generador de impulsos para examen del sistema, a la unidad ordenada digital mod. CN-110, que constituyen, con la unidad de salida de datos mod. 220, que también controla en el tiempo el funcionamiento de la unidad anterior, el sistema analizador multicanal de amplitud de impul-

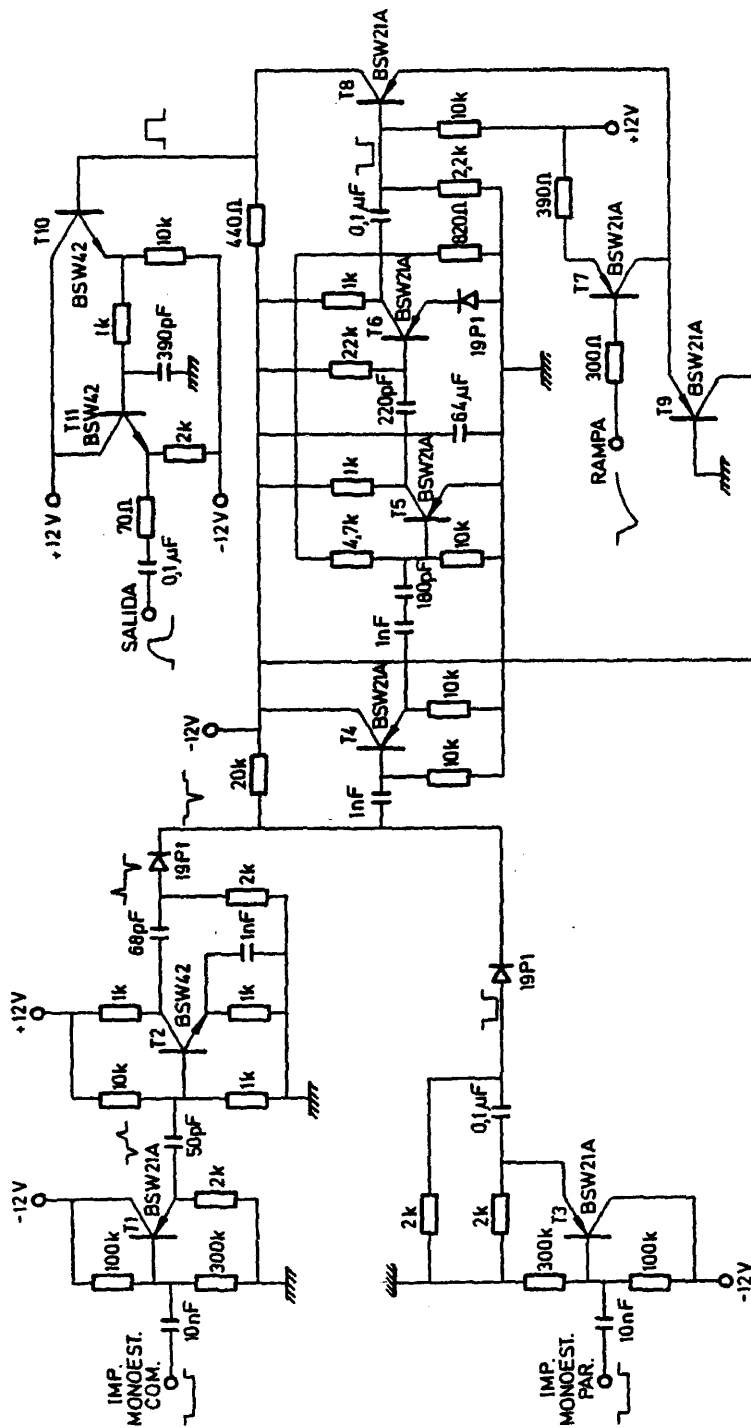


Fig. 31

mos transistorizado mod. CN-110, de Technical Measurement Corporation.

Este analizador, de 256 canales, clasifica los impulsos en otros tantos intervalos de amplitud, después de acoplarlo con el CTA mediante las oportunas instrucciones de ganancia y niveles extremos, proporcionando por tanto, al final de la medida, un histograma de la distribución temporal de la intensidad de la transición seleccionada y, por tanto, de la población del nivel excitado, en un proceso promediado de medida. La salida de la información se realiza, a través de la unidad 220, por medio de la impresora HP-561B, de Hewlett-Packard.

La calibración del sistema de medida y almacenamiento de tiempos, CTA +AMC, se realiza en este trabajo por el sencillo procedimiento de conducir a la entrada de comienzo del CTA el impulso S1 del generador G1-P2 trabajando a frecuencia de 100 Hz, directamente, y a la entrada de parada el impulso S2 del mismo generador, previo paso por el retardo JEN-1, calibrado a su vez por el procedimiento reseñado en la sección 2.2, para distintos valores de éste, habida cuenta de la similitud de estos impulsos con los proporcionados por el fotomultiplicador y de que el ritmo de cuenta en régimen de medida es asimismo del orden de 100 Hz, por lo que la calibración se realiza así en unas condiciones muy similares a las de medida. Un tal proceso de calibración realizado con dos valores fijos de retardo proporciona de este modo un histograma con tan sólo dos líneas muy estrechas, cuya separación (en número de canales) es el divisor de la diferencia entre los retardos empleados para obtener el valor, en nanosegundos, de la anchura de los canales del AMC. En cada calibración, este proceso se repite entre 3 y 10 veces, tomándose como anchura de los canales el valor medio de los proporcionados por los diversos procesos. La repetición periódica de la calibración ha mostrado que la anchura de los canales no experimenta modificación apreciable en largos períodos de tiempo si no se cambia ningún parámetro del sistema, como el rango de tiempo observado (condensadores de los monoestables), la pendiente de la rampa (condensador responsable) o la ganancia del amplificador de entrada del analizador multicanal. La posición absoluta de las líneas en la calibración sí experimenta, en cambio, derivas apreciables, aunque no monótonas, por lo que no resulta aconsejable la realización de medidas demasiado largas.

Otras dos características importantes del sistema de medida de tiem-

pos son sus linealidades diferencial e integral. La primera proporciona la dispersión en anchura de los canales en que se recoge la curva de desexcitación, se mide exactamente en las condiciones en que se realizan las medidas de desexcitaciones con la única salvedad de que la cámara está apagada, recogiendo luz ambiental a un ritmo similar al de aquéllas, se muestra - para un caso típico en la fig. 32 y resulta ser del 5% en el intervalo útil de canales. La linealidad integral es una medida de la proporcionalidad entre la posición de un canal y el tiempo a que corresponde, puede ob-

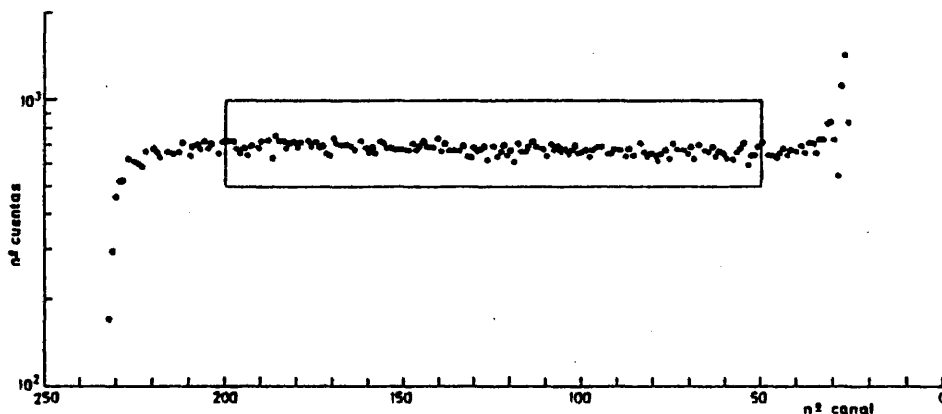


Fig. 32

tenerse exactamente en las mismas condiciones que la diferencial si se selecciona el modo integral de salida en la unidad 220 del AMC, en que a cada canal se hace corresponder el número total de cuentas de ese canal y todos los precedentes (304) y se muestra para otro caso típico en la fig. 33, en que tiene un valor del 2%. Ambos valores de la linealidad son perfectamente aceptables e introducen errores despreciables en las medidas de este trabajo (304).

El efecto de apilamiento en los canales de entrada del CTA, considerado en la sección 1.3, no representa problema en este trabajo, en que la frecuencia del generador se ha fijado en un valor suficientemente bajo, como se ha comentado en la sección 2.2, como no lo representa el de la falta de correlación entre el origen de tiempos y el primer fotón detectado, discutido asimismo en la sección 1.3, al ser el ritmo de detección de fotones (sección 1.3) muy inferior al 5%, típicamente del orden del 1%.

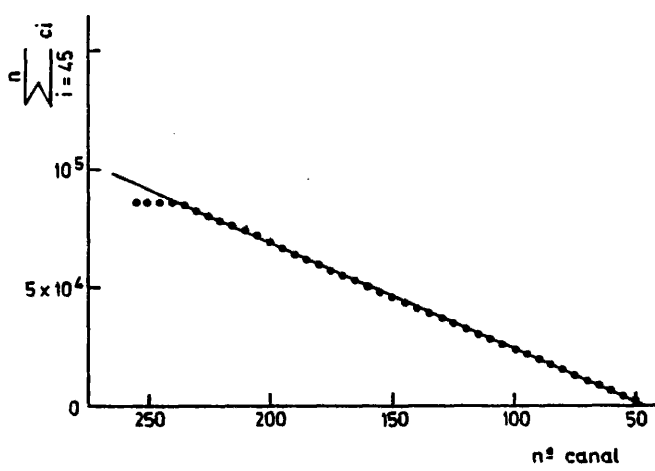


Fig. 33

95

CAPITULO 3

EL ESPECTRO DEL POTASIO

3.1 ORIGEN DEL ESPECTRO. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGIA

El espectro, de absorción o emisión, de un átomo o ión, tiene su origen en las transiciones entre los estados energéticos que le son permitidos por las leyes de la Naturaleza, en este caso formuladas en la mecánica cuántica, por lo que su estudio pasa por la discusión de estos estados o niveles de energía.

La estructura electrónica de los átomos de los metales alcalinos, con un electrón único sometido al campo de fuerzas central producido por el núcleo, de carga $+Ze$, y el conjunto de los demás electrones del átomo, en una estructura de capas cerradas de simetría esférica, sin momento resultante (véase sección 1.7) ni contribución al momento total, y carga $-(Z-1)e$ presenta un problema notablemente similar al del átomo de hidrógeno, por lo que su resolución es también, en principio, análoga. De hecho, la función de onda del electrón de valencia está restringida enteramente al espacio exterior de la estructura de capas cerradas en los orbitales de mayor número cuántico orbital, convergiendo los correspondientes términos espectrales hacia los hidrogenoides conforme aumenta l , como puede apreciarse en la figura 34, donde se compara un sencillo diagrama de términos espectrales del potasio con el del hidrógeno.

La notable separación que se advierte entre los términos espectrales de un mismo número cuántico principal al disminuir el orbital se debe al aumento de penetración del electrón de valencia hacia las proximidades del núcleo, justificado tanto por la mecánica de Bohr-Sommerfeld como por la cuántica, y que lleva consigo dos efectos de perturbación del potencial central hidrogenoide que aumentan la fuerza de atracción y disminuyen, consiguientemente, la energía de los términos. Estos efectos de perturbación son los causados por el menor apantallamiento de la carga nuclear por la estructura de capas cerradas, que lleva consigo un mayor campo central (perturbación de 1^{er} orden), y por la distorsión de esta estructura de capas cerradas por el electrón penetrante (efecto de polarización electrostática; perturbación de 2^o orden). Esta dependencia de la energía de los términos con el impulso angular orbital, debida a la desviación del potencial de Coulomb es, desde luego, mucho mayor que la originada en el hidrógeno por los efectos relativistas (desplazamiento de Lamb), que tiene, además, sentido contrario, y se traduce en la mayor estabilidad (menor energía) de

los términos de mayor momento angular orbital. Tanto este efecto (dependencia con l) como la separación entre las componentes de los dobletes originados por la composición de los momentos orbitales con el de rotación sobre su eje del electrón, que también es mayor en los metales alcalinos que en el hidrógeno, disminuyen al aumentar l y aumentan con el número atómico del elemento.

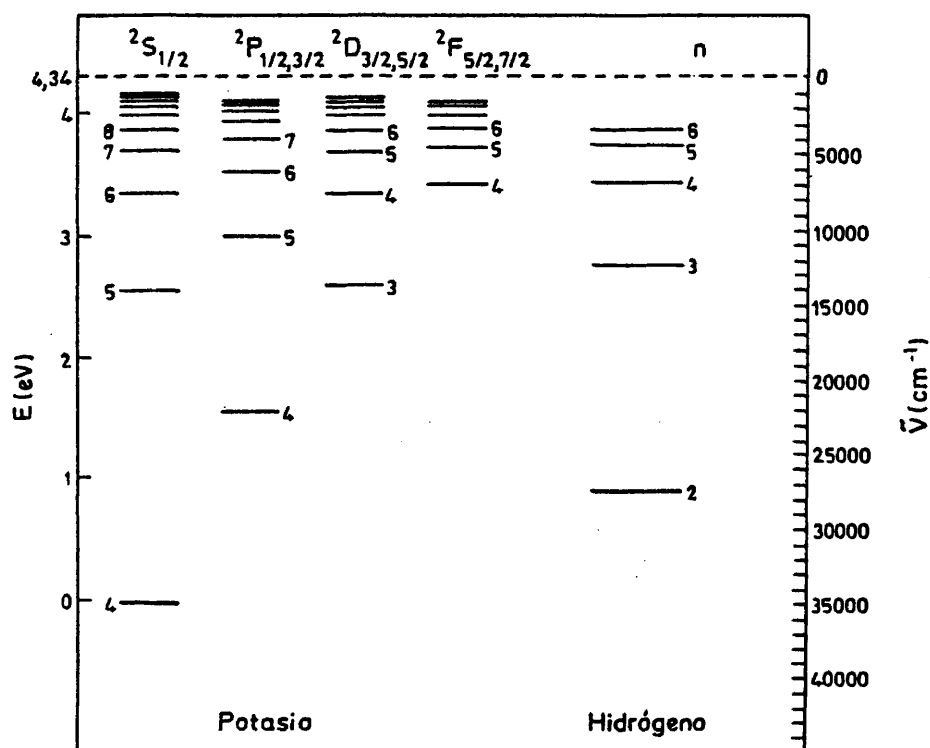


Fig. 34

Entre las muchas fórmulas, más o menos empíricas, propuestas para la expresión de los valores de los términos espectrales de los metales alcalinos, en función de los números cuánticos principal y orbital, las más usadas son las basadas en la de los términos del hidrógeno, $E = -R/n^2$, susti

tuyendo el número cuántico n por el número cuántico efectivo, n^* , en que se reflejan los efectos perturbadores que se acaban de comentar y cuya expresión, en función de n y l , viene dada por la fórmula de Rydberg:

$$n^* = n - \delta(l) \quad [43]$$

en que δ es el llamado defecto cuántico, $n^* - n$, o, mejor, por la de Rydberg-Ritz:

$$n^* = n - \delta(l) - \epsilon(l)/n^2 \quad [44]$$

que puede obtenerse con buena concordancia de la teoría atómica de Bohr-Sommerfeld o como los tres primeros términos de los desarrollos a que conduce la mecánica cuántica, aunque en este caso es difícil la evaluación de los parámetros δ y ϵ . En la tabla III se muestran los números cuánticos efectivos de los términos espectrales más bajos del átomo de potasio, pudiendo apreciarse que el defecto cuántico disminuye al aumentar l y apenas varía con n .

TABLA III (80)

N	Términos			
	S	P	D	F
3			2,85	
4	1,77	2,23	3,80	3,99
5	2,80	3,26	4,77	4,99
6	3,80	4,27	5,76	5,99
7	4,81	5,28		

En la figura 35 se recoge un diagrama bastante completo de los niveles de energía del átomo de potasio (305), ampliado por Corliss y Sugar (306) pero que reúne todos los datos de los niveles más bajos publicados en trabajos precedentes (307,308).

El espectro de emisión del átomo de potasio se formará, naturalmente, por las transiciones entre estos términos que estén permitidas por las reglas de selección (véase cap. 5), originándose las series llamadas princi-

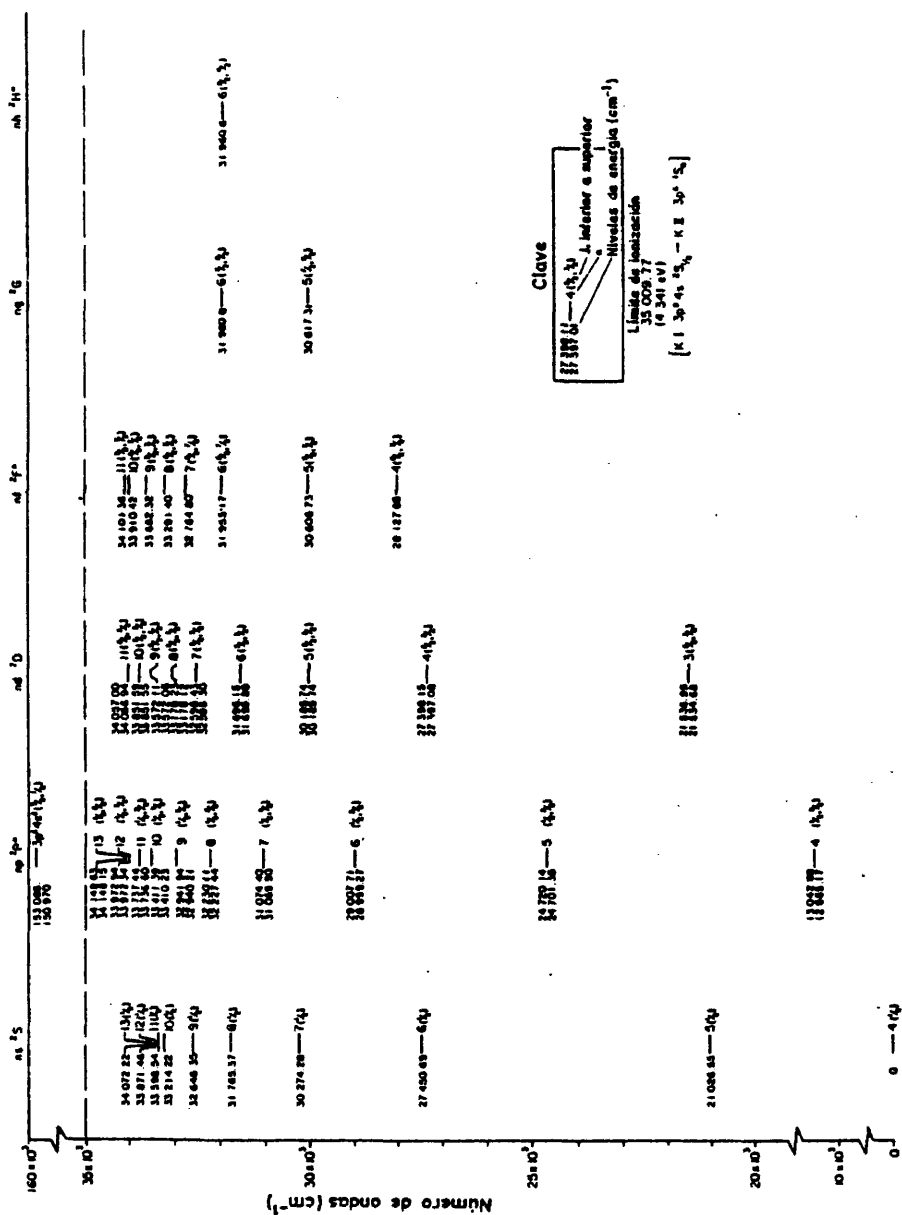


Fig. 35

pal, neta y difusa, cuyas primeras líneas se recogen en la fig. 36 con las transiciones $n^2P \rightarrow 4^2S$, $n^2S \rightarrow 4^2P$ y $n^2D \rightarrow 4^2P$, respectivamente, y la fundamental con las transiciones $n^2F \rightarrow 3^2D$, las primeras de las cuales se reúnen en la fig. 37 junto a otras caracterizadas. La figura 36 recoge, - asimismo, las únicas transiciones prohibidas por las reglas de selección y observadas en el espectro del KI: los dobletes $3^2D \rightarrow 4^2S$ y $4^2D \rightarrow 4^2S$. En las conocidas tablas de Striganov (309) se encuentra una recopilación muy completa de todas las líneas observadas y medidas en el espectro del KI, - con una escala de intensidades relativas, habiéndose medido en un trabajo reciente (310) probabilidades de transición relativas de las series neta, difusa y fundamental.

Para el potasio monoionizado, K^+ o KII, la situación es, en todos los órdenes, más confusa. La configuración electrónica del ión K^+ es la de un gas noble, el A, átomo en que el electrón de valencia o más fácilmente excitable pertenece a un sistema de 6 electrones energéticamente equivalentes en ausencia de campos externos integrado, a su vez, en otro de 8 con el mismo número cuántico principal. Es lo que se suele llamar, en el lenguaje espectroscópico, un átomo complejo. La configuración del estado fundamental es sencilla, como corresponde a una estructura de capas cerradas en sí, $[Ne] 3s^2 3p^6$, que proporciona el término 3^1S_0 , pero para clasificar los términos espectrales de las configuraciones excitadas (sin considerar sus mezclas) debe acudirse al esquema jK de acoplamiento de momentos, que se estudiará en el capítulo 5 de esta Memoria, y que permite asignar los términos a las combinaciones posibles del término correspondiente a la configuración electrónica fundamental resultante de perder el electrón excitado (en realidad, de cada uno de los dos tales términos posibles, ya que j puede valer $1/2$ ó $3/2$) con los números cuánticos orbital y de "spin" del electrón excitado. De este modo se obtienen dos sistemas disjuntos de términos espectrales, caracterizado cada uno de ellos por un término "padre", que resulta de la no consideración del electrón excitado, $3^2P_{1/2}$ ó $3^2P_{3/2}$, entre los que no pueden, teóricamente, producirse transiciones, según una de las reglas de selección de los sistemas descritos por el acoplamiento - jK (cap. 5), situación similar a la bien conocida del helio, con sus sistemas de singletes y tripletes. En la figura 38 se presenta el diagrama (305) que reúne todos los términos espectrales conocidos del KII, sin que recopilaciones anteriores (307,308) ni posteriores (306) ofrezcan más informa-

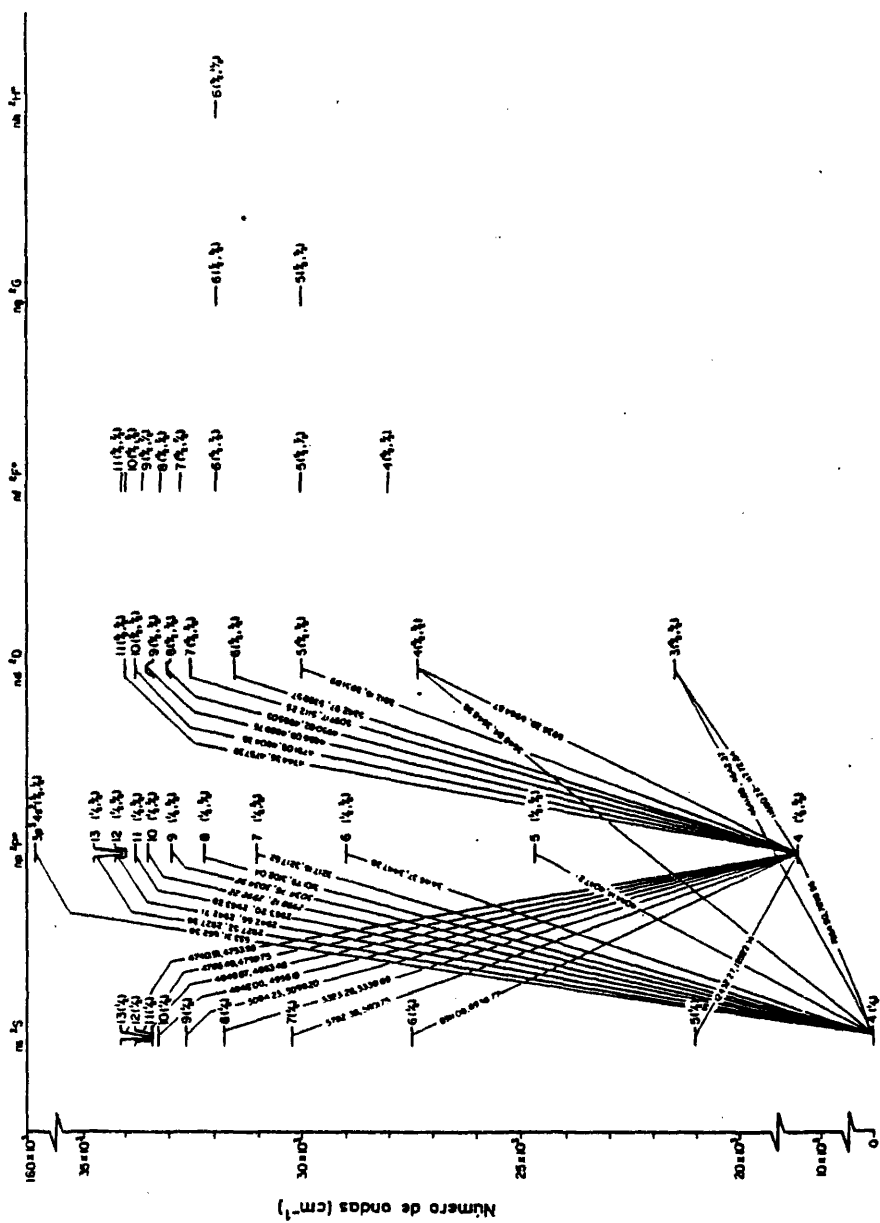


Fig. 36

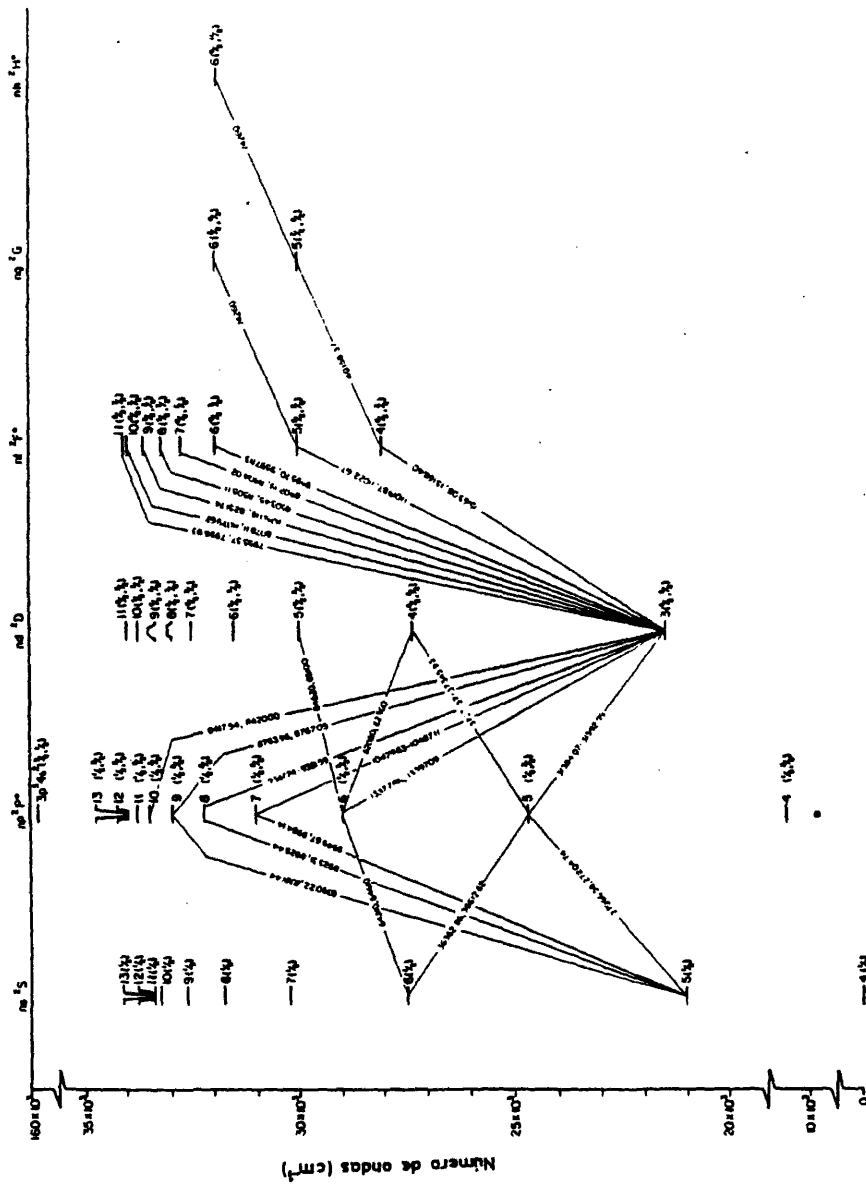


Fig. 37

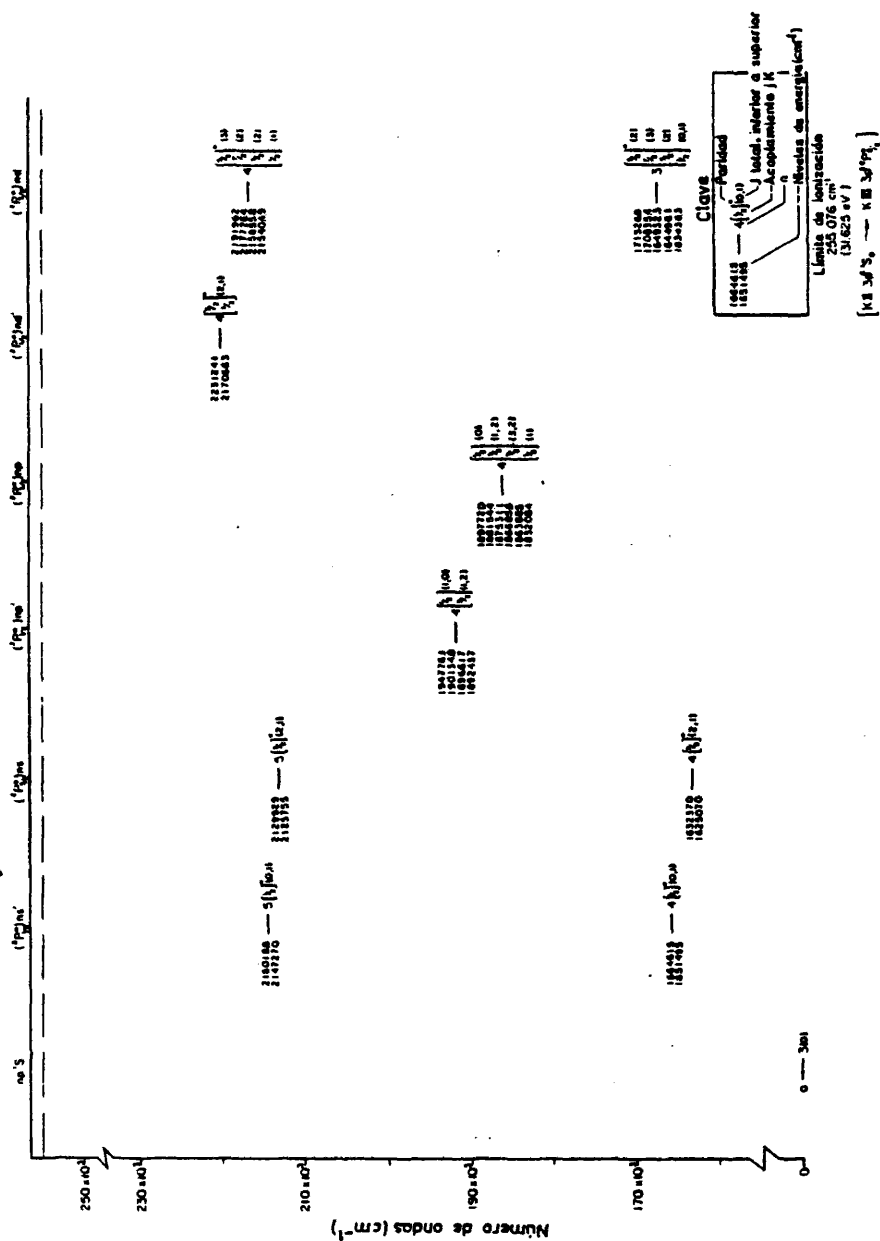


Fig. 38

ción al respecto.

Las transiciones observadas entre estos términos espectrales, algunas de las cuales se han recogido en la fig. 39 (305), con gran profusión de - transiciones "prohibidas", se encuentran reunidas, con expresión de sus in tensidades relativas, en las ya mencionadas tablas de Striganov (309).

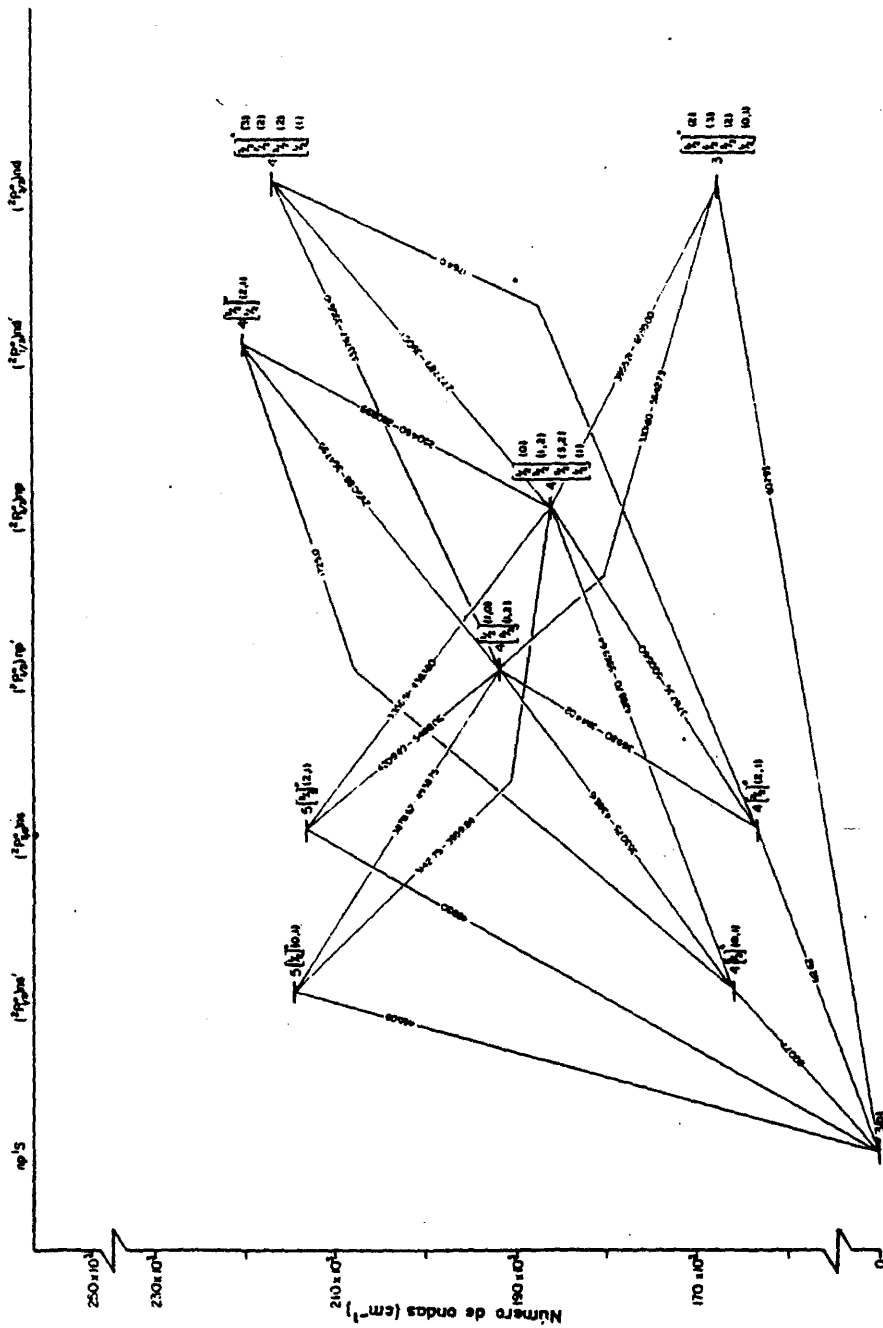


Fig. 39

3.2 EL ESPECTRO EN LA BIBLIOGRAFIA. ESTRUCTURAS FINAS

El espectro de arco del potasio es bien conocido desde antiguo, encontrándose las medidas de Datta (311,312) en emisión y absorción, entre las más amplias en la región fotográfica ordinaria, y debiéndose a Fowler (313) y a Paschen y Götze (314) la recopilación de las medidas espectrales de esta primera época.

Desde entonces, se han ido añadiendo nuevos datos, debiéndose las primeras medidas en la zona del IR "fotográfico" a Meggers (315,316), con un arco en el aire (con los inconvenientes de ensanchamiento y desplazamiento de las líneas entre niveles de números cuánticos altos), y a Edlén (317), con cátodo hueco. Las primeras medidas interferométricas, aunque escasas, utilizando arco en vacío, se debieron a Hetzler, Boreman y Burus (318) y a Wagman (319), siendo, sin duda, el de Risberg (306), el trabajo más completo y fiable sobre este espectro, excitando en cátodo hueco.

Entre los trabajos más recientes, en que se han medido las transiciones entre niveles de elevados números cuánticos, deben destacarse los de Harper y col. (320) y Shen y Curry (321), para las componentes de la serie neta con $n(s) > 14$ y difusa con $n(d) > 12$, tras absorción bifotónica desde el estado fundamental, y el de Bensoussan (322) para las líneas entre los estados F más altos. Como recopilación bibliográfica, la de Hagan (323), que suplementa a la publicación NBS-SP-363 del National Bureau of Standards (que cubre el período 7/68-6/71), reúne los trabajos publicados hasta junio de 1975.

Las estructuras finas, particularmente las ligadas a estados P y D, han sido también objeto de numerosos trabajos (324), en su mayor parte recientes (325-329,229), pero no serán aquí objeto de mayor consideración por no ser asunto compatible con la resolución espectral del sistema empleado en este trabajo.

Respecto del KII, las únicas medidas espectrales de importancia realizadas hasta 1979 siguen siendo las de Bruin (330) y Bowen (331), analizadas por Mansfield (332).

Como fuente autorizada para el contraste de ambos espectros, el de KI y el de KII, deben, en este momento, tenerse, sobre todo, muy en cuenta, -

las tablas de Striganov (309), utilizadas en este trabajo como patrón de calibración para todos los espectros realizados, y que constituyen una recopilación crítica de los principales resultados publicados hasta su fecha de edición.

3.3 BOMBARDEO ELECTRONICO. DISPOSITIVO DE REGISTRO. CALIBRACION

Puesto que la técnica de medida de vidas medias empleada en el presente trabajo pasa por la medida de la intensidad de las transiciones en función del tiempo tras excitación electrónica, la caracterización e identificación de estas transiciones debe realizarse, naturalmente, a partir de su espectro obtenido por este mismo medio de excitación, que no es ajeno al estudio de los espectros atómicos (104) y se ha aplicado recientemente al espectro del potasio (333,334), destacando el completísimo trabajo de determinación de secciones eficaces de excitación ya citado en la sección 1.3 (120).

El dispositivo experimental utilizado aquí para el registro del espectro del potasio se compone de la cámara de bombardeo, con la rejilla polarizada positivamente para favorecer el flujo continuo de electrones a la zona óptica, monocromador con red movida por motor síncrono de velocidad única de 50 nm/min, fotomultiplicador con el montaje ya descrito en el capítulo 2, frecuencímetro logarítmico de tres ciclos (335) para la medida de la frecuencia media de detección de fotones a cada longitud de onda y registrador Servogor RE 511.

Para el registro del espectro que se muestra en la figura 40 se han empleado en la cámara las condiciones térmicas típicas de las medidas de desexcitaciones (temperatura de la cámara, 200°C; temperatura del condensador, 64°C), tensión de ánodo de +38 v, de rejilla de +25 v y de calefacción del filamento de 12 v, obteniéndose una intensidad de la corriente de ánodo de 4'5 mA, aproximadamente. El espectro es perfectamente reproducible, como se ha comprobado repetidas veces a lo largo del trabajo, en investigación periódica de la composición de la atmósfera de la cámara.

Los picos que aparecen en este espectro con intensidad distinguible del fondo corresponden en su totalidad (salvo la banda centrada a 337 nm) a las líneas más intensas de los espectros del potasio neutro (KI) y del ionizado (KII), no estando ausente ninguna de tales líneas de intensidad igual o superior a éstas según las tablas de Striganov (309), ya citadas. La confrontación con los resultados de funciones de excitación ópticas por impacto electrónico (120) entre 5 y 30 eV de los electrones excitadores es también satisfactoria, pese a la menor resolución del sistema óptico en-

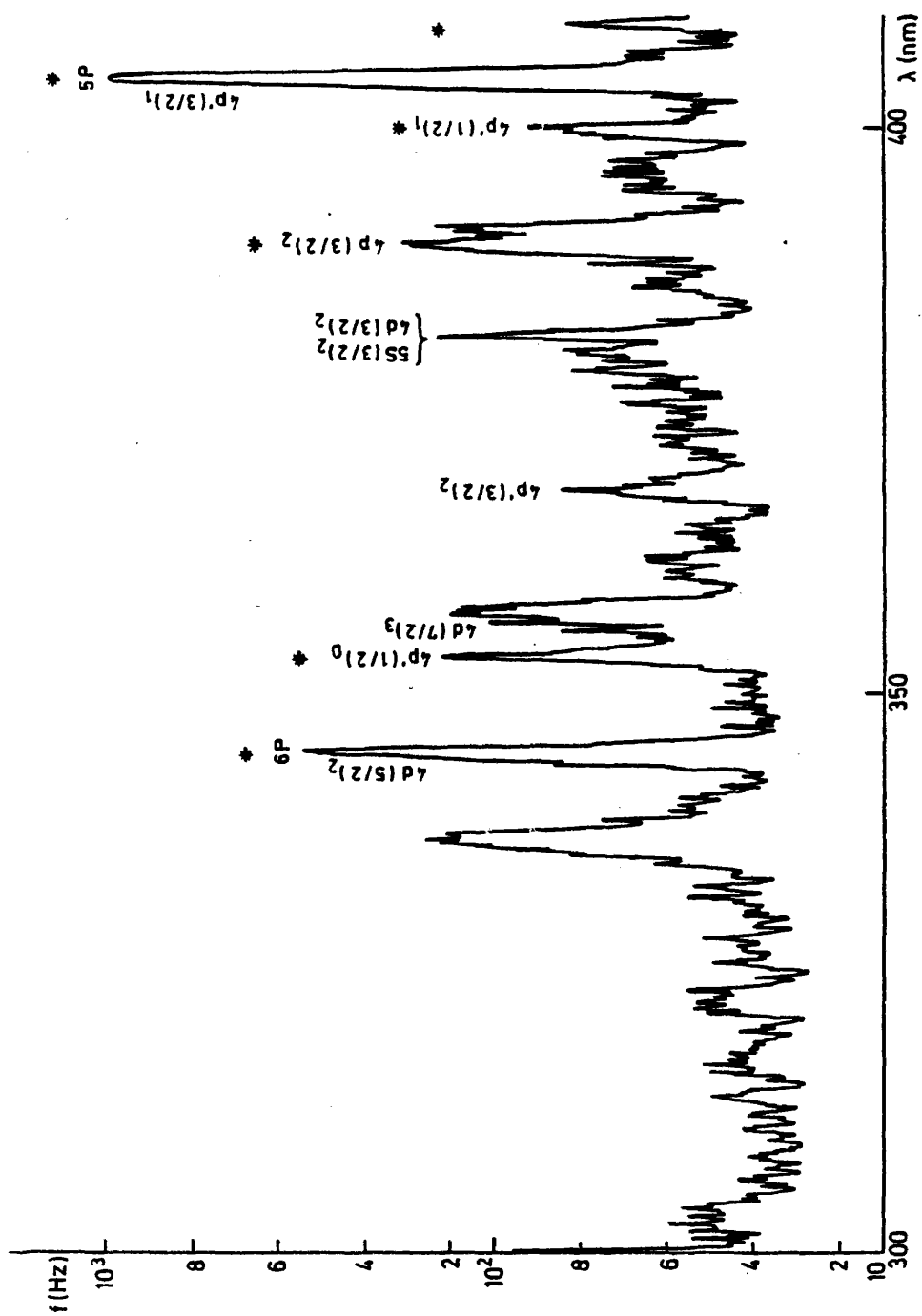
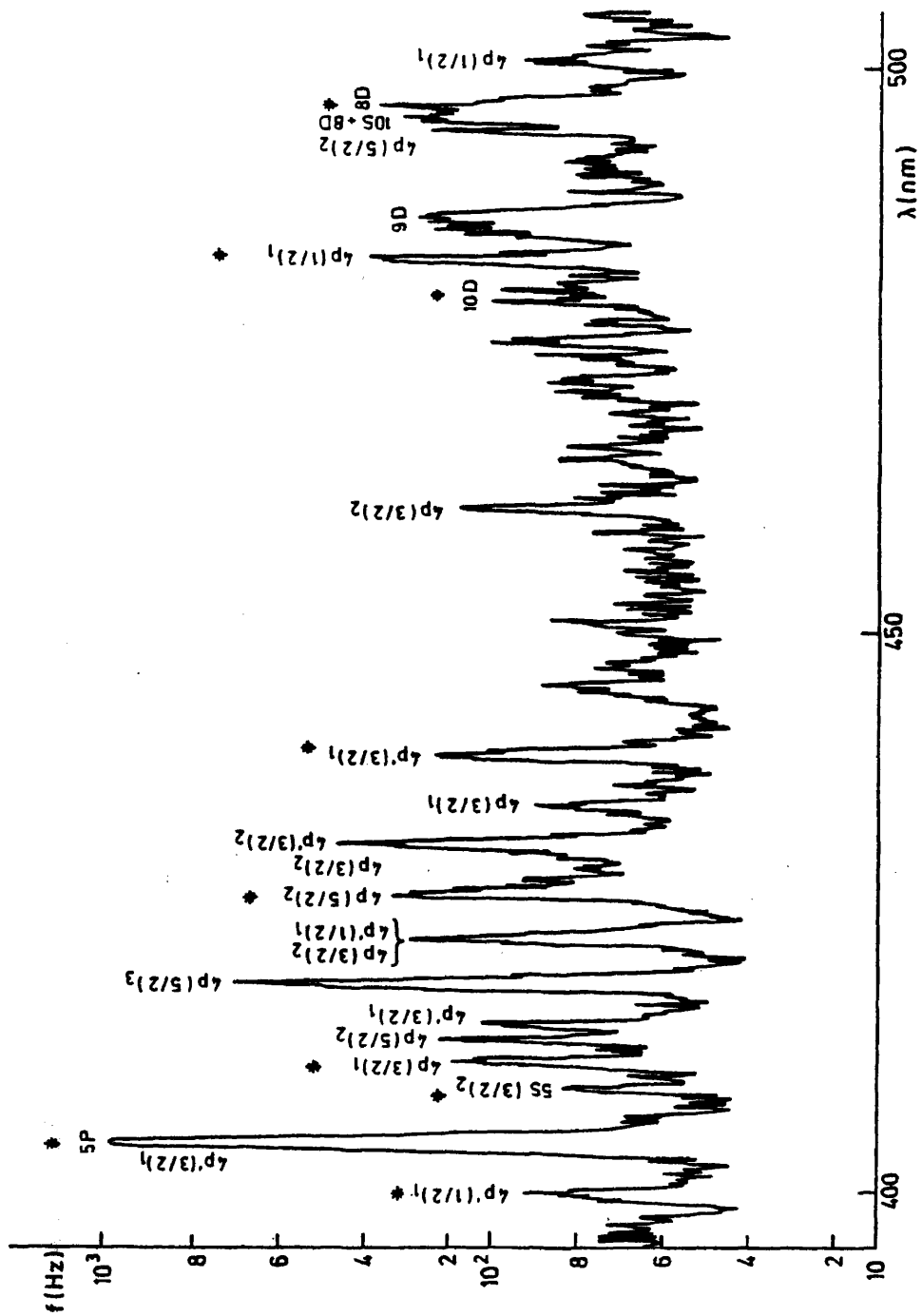


Fig. 40



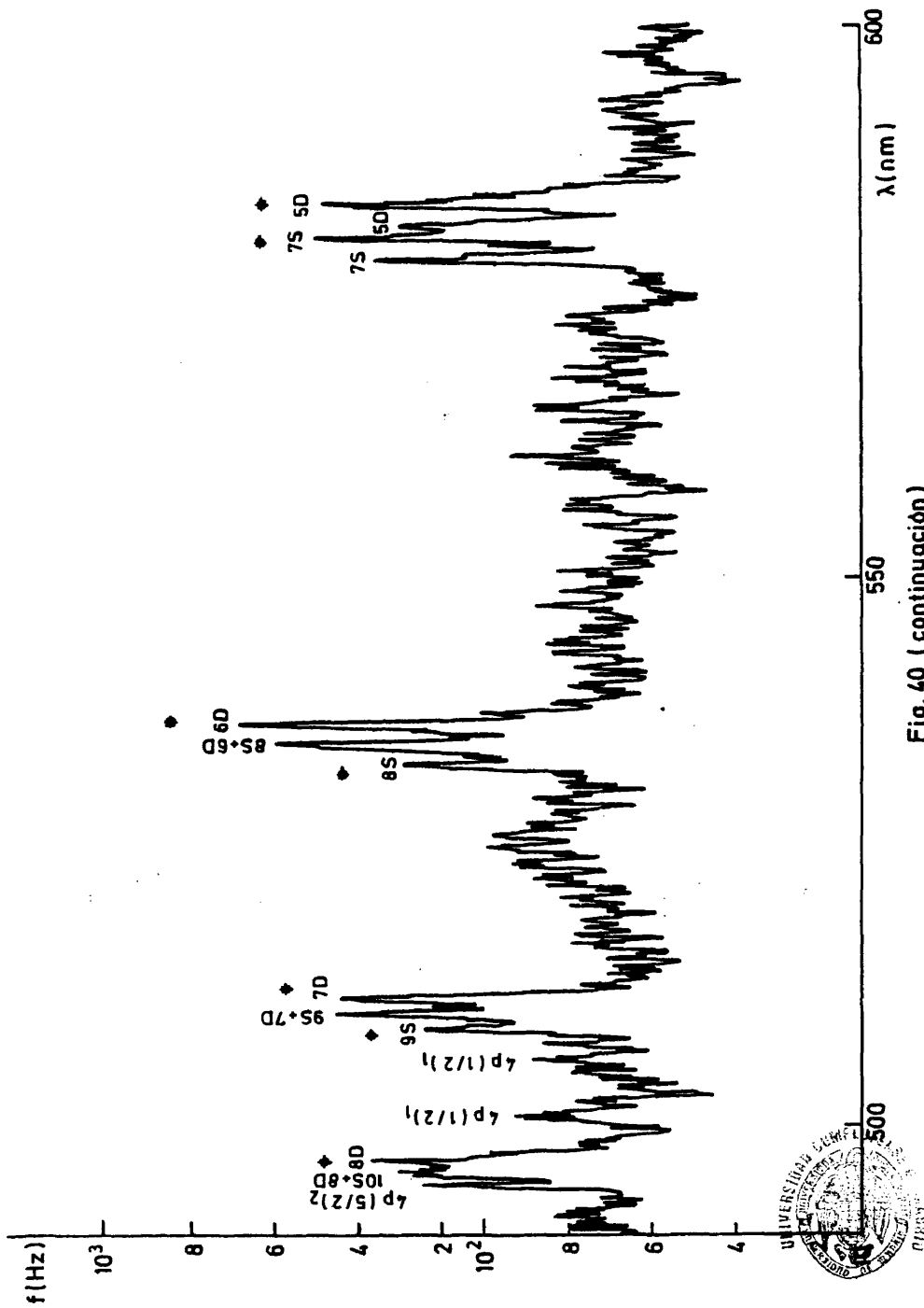


Fig. 40 (continuación)



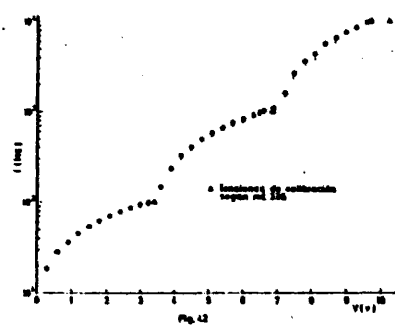
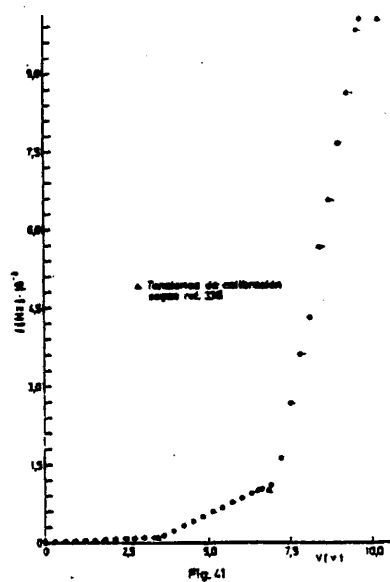
pleado en ese caso. La banda centrada en 337 nm depende en su intensidad - relativa de la presión base, aparece en todos los espectros registrados - con este sistema, con independencia del elemento que ocupe la cámara, y parece ser debida al N_2 del aire residual. Son también notables los característicos (307) grupos de cuatro líneas constituidos por la proximidad de - las transiciones $4P-nD$ y $4P-(n+2)S$, que se aprecian perfectamente en el es pectro de la fig. 40 para el intervalo $5 \leq n \leq 10$.

Respecto de la intensidad relativa de las líneas y de éstas respecto del fondo, debe reiterarse la advertencia de que corresponde a una representación en tres escalas lineales superpuestas logarítmicamente, que permite reunir en un mismo espectro todas las líneas pero que modifica la apa riencia del conjunto de intensidades relativas. El frecuencímetro utilizado, descrito en otra Memoria (335), fue reparado, adaptado y repetidamente calibrado para este trabajo, ofreciéndose en las figuras 41 y 42 la linealidad de la tensión de salida (al registrador) en función de la frecuencia dentro de cada ciclo y el carácter exponencial de la secuencia de los tres ciclos, respectivamente.

Las intensidades del espectro de la fig. 40 no están corregidas por - la curva de sensibilidad espectral del fotomultiplicador empleado.

Aunque los potenciales de ionización del K y K^+ son, respectivamente, 4'32 y 31'66 v (267), lo que justifica la aparición de las líneas de emisión de ambas especies en el espectro de la figura 40, lo cierto es que - las líneas del segundo desaparecen para tensiones de ánodo por debajo de - unos 25 v, como se ha comprobado perfectamente por el registro de espectros a +23 v de tensión de ánodo, en que sólo aparecen las líneas del KI, seguramente a causa de la baja sección eficaz del KII para bajas energías de los electrones excitadores. De hecho, un estudio sistemático de optimización de las condiciones de medida de la curva de desexcitación del - nivel 8S del KI a 534 nm dió como resultado una tensión óptima de ánodo de +23 v, seguida de cerca por +33 v.

En el espectro mostrado en la fig. 40 se han "marcado" las líneas con el símbolo del estado superior de la transición a que corresponden, distin guiéndose con un asterisco las seleccionadas, por motivos de intensidad y pureza, para las medidas de vidas medias.



En la optimización del espectro, se ha observado que, si el enfoque es bueno y se evita la radiación del filamento, la mayor tensión de trabajo de éste, que se traduce en una mayor emisión electrónica, favorece la relación señal:fondo en aquél, que es prácticamente independiente de la tensión y de la intensidad de ánodo, ya que, al aumentar esta última, aumentan paralelamente la intensidad de las líneas y la del fondo, que, a su vez, se ha identificado reiteradamente como producido principalmente por el fotomultiplicador más bien que por la luz del filamento o del ambiente.

La primera calibración del monocromador efectuada se realizó mediante el espectro del cesio de una lámpara de descarga alimentada por un generador de impulsos de alta tensión (dispositivo que se comenta en el capítulo 4 de esta Memoria). Este espectro, que se mostró perfectamente reproducible, se presenta en la fig. 43 en una versión muy angosta. Está registrado

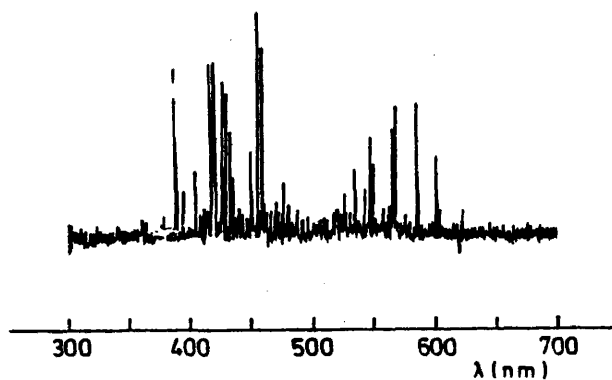


Fig. 43

a $T \approx 100^\circ\text{C}$ y con el frecuencímetro logarítmico empleado en el espectro del potasio. De esta calibración se dedujo una desviación representativa de -3.5 \AA , inferior a la resolución del monocromador (4 \AA). Del estudio de las principales líneas del espectro del potasio neutro y del ionizado (las utilizadas en las medidas que se presen-

tan en el capítulo 4), se derivan una desviación media de 2.8 \AA y cuadrática media de 3.7 \AA en el KI, y de 1.3 \AA y 1.8 \AA , respectivamente, en el KII. En todo caso, como puede apreciarse, estas desviaciones permanecen por debajo de la resolución nominal del monocromador, no obstante lo cual la determinación exacta del máximo de cada pico se realiza individual y re-

petidamente mediante medidas puntuales con escala por cuenta de fotones individuales antes de proceder a la obtención de la curva $I(t)$ correspondiente.

Por último, en la fig. 44 se presenta, en un registro también muy -
apretado, el espectro del argon medido por excitación por descarga, y en -
la fig. 45 medido en la cámara empleada para el potasio, con excitación -
continua, a $p \approx 0.6$ torr y T ambiente. El argon se empleó en este trabajo -
para las pruebas iniciales de la cámara y optimización de los parámetros -

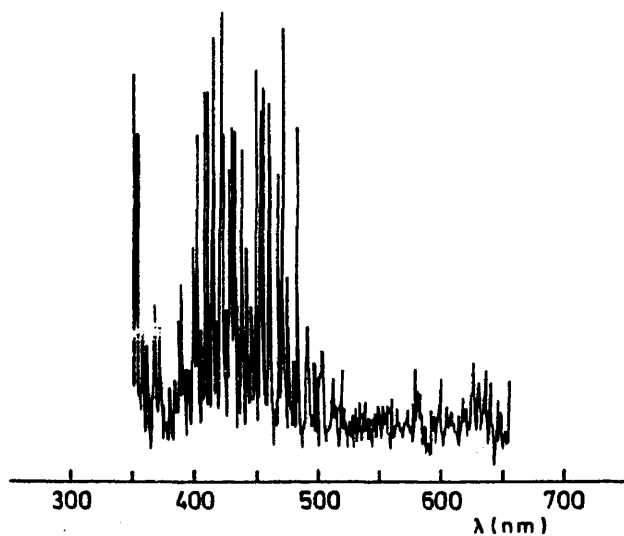


Fig. 44

de medida del sistema, como la relación señal:fondo, frecuencia de los im-
pulsos de entrada del biestable, tensiones e intensidad de la corriente -
electrónica en la cámara.

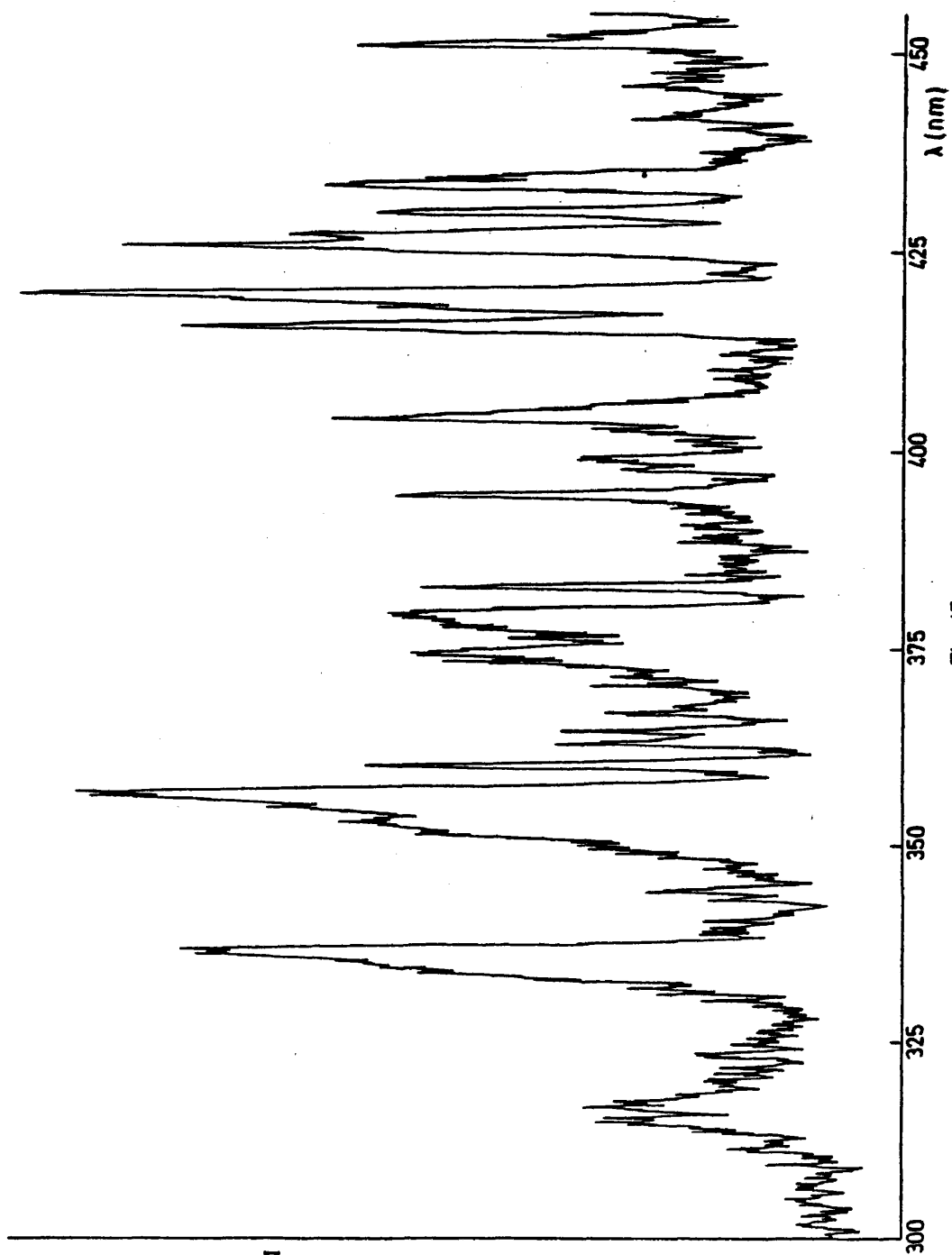


Fig. 45

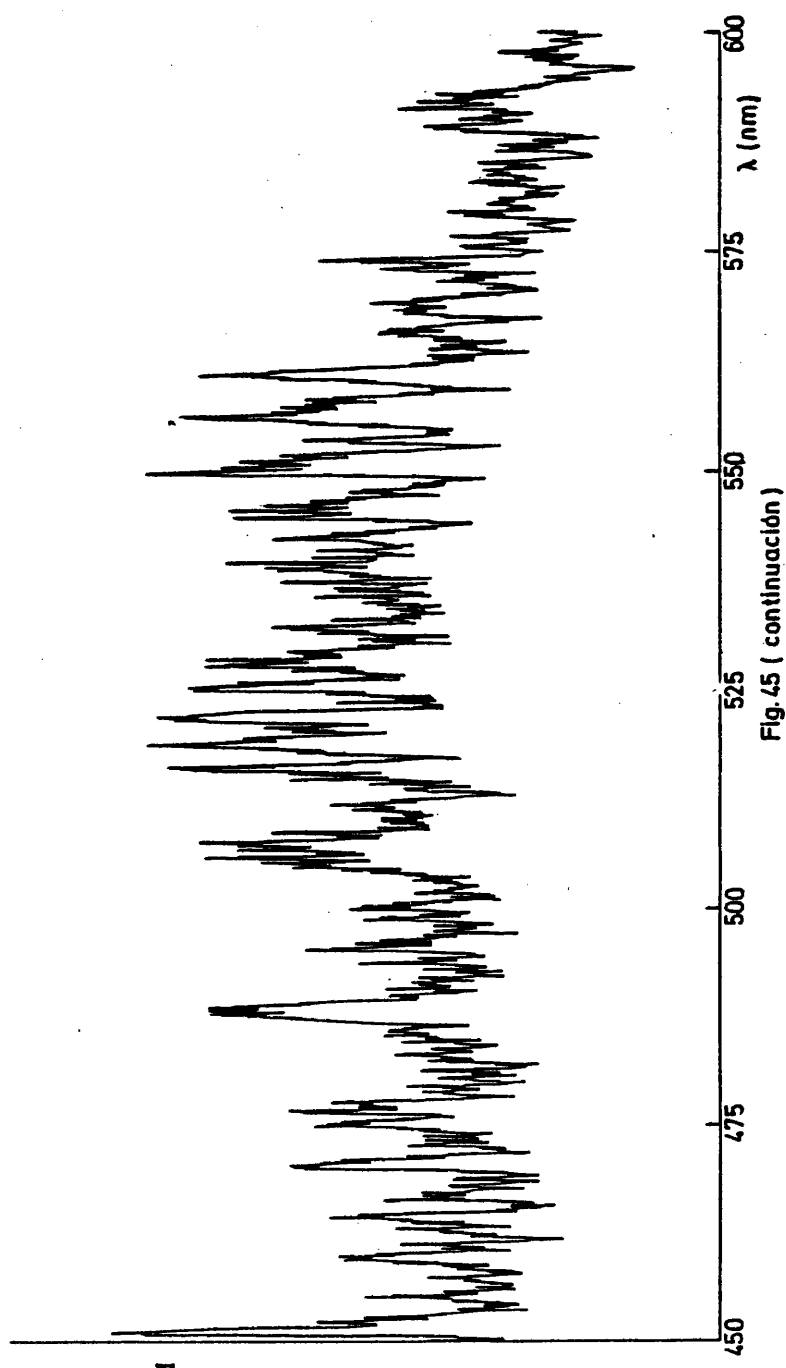


Fig. 45 (continuación)

118

CAPITULO 4

MEDIDAS DE VIDAS MEDIAS REALIZADAS

4.1 MEDIDAS PREVIAS. SODIO, CESIO Y ARGON

Antes de entrar en la presentación de las medidas de vidas medias de niveles del potasio, que constituyen el verdadero núcleo del trabajo descrito en esta Memoria, se dedica esta sección a hacer una muy abreviada exposición de las medidas que, con el carácter de previas, se realizaron sobre sistemas, generalmente más sencillos que el descrito en el capítulo 2, con el propósito, conseguido, de probar los dispositivos experimentales, - examinar sus prestaciones y realizar aproximaciones a sus dependencias paramétricas.

Las primeras medidas realizadas, con una cámara similar a la presentada en la fig. 21 pero mayor y más tosca, por bombardeo electrónico continuo sobre vapor de sodio en atmósfera de argon, filtro de paso de banda para la línea más intensa de aquél y fotomultiplicador de centelleo, confirmaron la dependencia de la emisión del metal alcalino con la presión del gas noble, denunciando así la excitación colisional indirecta del primero por el segundo, ya que, excepto para presiones realmente elevadas (superiores a 1 torr), la emisión decrece con la presión de A, hasta llegar a hacerse imperceptible a presiones del orden de 10^{-4} torr. El valor máximo de la emisión se alcanzó a $p \approx 0.4$ torr. La energía de los electrones en estas experiencias fue del orden de los 200 eV.

Tras esta experiencia inicial de excitación continua de Na en presencia de A, se acometió la excitación pulsada mediante la aplicación a una lámpara comercial de vapor de Cs de los impulsos de alta tensión producidos por un generador diseñado a propósito, cuya tercera versión se muestra

en la fig. 46, ya con los subsistemas óptico y electrónico descritos en las secciones 2.3 y 2.4 en lo fundamental. El origen de tiempos procedía de la salida de 20v del generador de impulsos de la fig. 46, que se conducía a la entrada de impulsos de comienzo del CTA. Con este sistema se realizaron 112 medidas, de las que se derivaron varias -

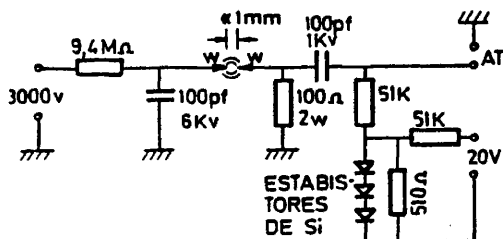


Fig. 46

observaciones previas:

a) Verificación de que los impulsos de AT aplicados a los electrodos de la lámpara no son captados como tales por la entrada de comienzo del CTA.

b) El fondo no óptico que se recoge con este sistema es inferior al 0'1% de la medida, fondo que introduciría un error despreciable.

c) Verificación del efecto falseador de las curvas de desexcitación de los elevados porcentajes de medida, que favorecen la detección de los primeros fotones emitidos por el conjunto de átomos en observación (secc. 1.3) dificultando la de los posteriores. Este efecto puede observarse en la fig.

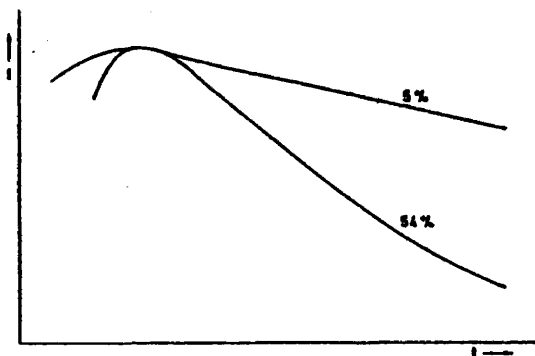


Fig. 47

47, en que se han reunido sendas curvas de desexcitación por la transición más intensa del cesio, registradas a alto ($\sim 54\%$) y óptimo ($\sim 5\%$) ritmos de cuenta.

d) Verificación de una excelente reproducibilidad de las curvas, que puede comprobarse en la fig. 48, en que se representa la superposición de 5 de ellas correspondientes a la misma transición, medidas en diferentes días. La reproducibilidad se

ha comprobado también en presencia de cascadas (curvas con dos componentes exponenciales), como en la que se ofrece en la fig. 49, que corresponde a la segunda transición más intensa del espectro del Cs, obteniéndose resultados muy acordes para la vida media del nivel superior ($7^2P_{1/2}$) después de restar la componente a tiempos largos.

e) La calibración múltiple, repetida periódicamente, del conjunto CTA+ALMC, ofrece una desviación típica de 0'02 ns en la anchura de los canales, 3% en valor relativo.

f) En tres transiciones resonantes se investigó la autoabsorción en función de la presión de Cs, encontrándose ésta bastante clara en alguna,

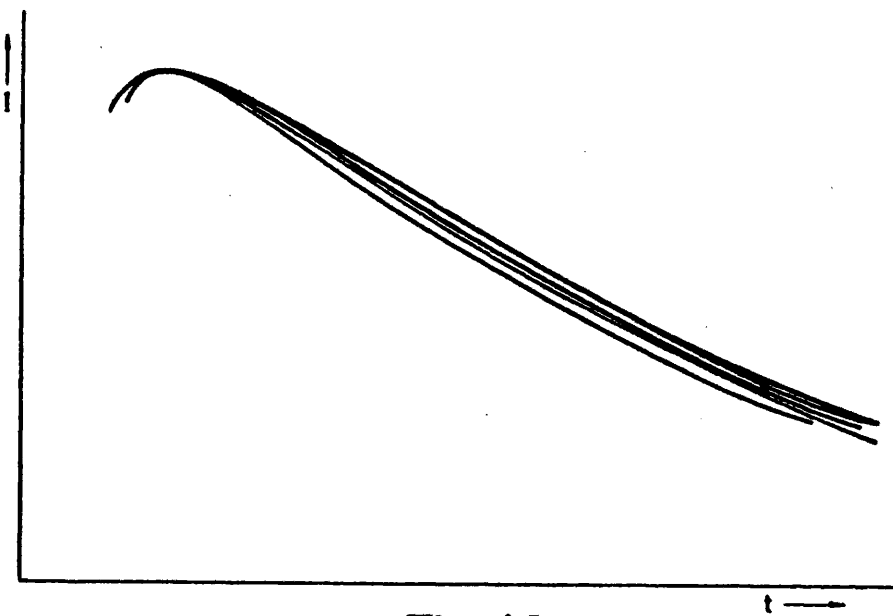


Fig. 48

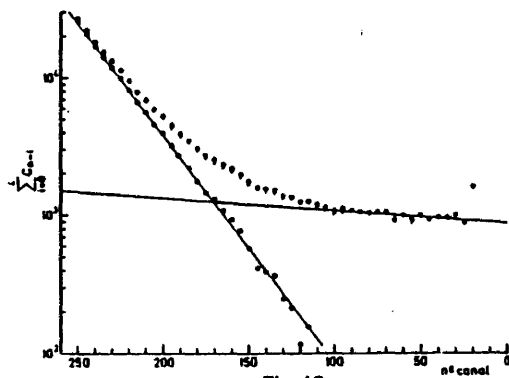


Fig. 49

como la $7^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$, y menos evidente en otras, como la $7^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$. La extrapolación de ambas funciones $\mathcal{U}(c)$ a dilución infinita proporciona un valor muy acorde con los recogidos en la bibliografía (tabla - IV) para la primera y algo peor para la segunda, lo que podría indicar una más fácil autoabsorción a bajas presiones para el estado $7^2P_{3/2}$. Con esta

TABLA IV

<u>$\mathcal{U}(7^2P_{1/2}), ns$</u>	<u>$\mathcal{U}(7^2P_{3/2}), ns$</u>	<u>Referencias</u>
	<864	340
	<540	341
	250	342
	<490	343
	>160	344
	118	345
155 \pm 5	125	339, 350
	122 \pm 2	346
	111 \pm 6	347
	131 \pm 4	353
	135 \pm 1	348, 352
	134 \pm 3	349, 199
158 \pm 5	136 \pm 4	281, 199, 55
147 \pm 25		351
158 \pm 3	135 \pm 3	45
165 \pm 6		55
150 \pm 4	130 \pm 4	23
155 \pm 4	133 \pm 2	422
155 \pm 2	156 \pm 2	este trabajo

concordancia se reafirma el correcto funcionamiento del subsistema electrónico.

g) Comprobación del efecto perturbador del A presente en la lámpara sobre el Cs, y viceversa, al apreciar, midiendo desexcitaciones en líneas - del A, no sólo su mezcla con otras del Cs, especialmente cuando la rápida

desexcitación de aquél es suficiente para hacer notable la más lenta de ésta (fig. 50), sino la aparente responsabilidad de determinados estados excitados del A en la población de otros del Cs supuestamente por colisión - cuando las energías que separan a estos estados excitados de los correspondientes fundamentales son similares.

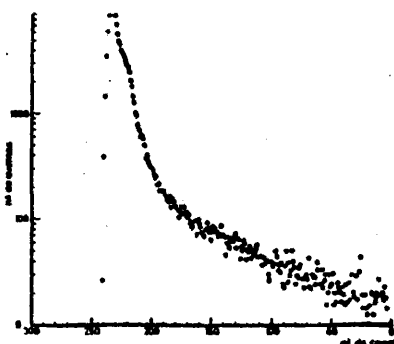


Fig. 50

Todos estos efectos, sin embargo, no son susceptibles de un estudio concluyente en un sistema, como una lámpara comercial, en que no pueden - manejarse a voluntad variables como la presión, que, - además, se considera ahí demasiado elevada, por lo que se acometió el diseño y construc

ción de la cámara que se usaría ya para las medidas en K, en que presión y temperatura se pueden regular exactamente con dos dispositivos descritos - en la sección 2.1. Con esta cámara, y ya con la configuración triódica, se realizaron 20 medidas en A, después de algunas otras con configuración de descarga entre electrodos, que permitieron probar el sistema en las condiciones de medida con estados de vida media bien conocidos. El acuerdo obtenido con los valores reseñados en otros trabajos bien conocidos, como los de Zurro y col. (336) y Erman y col. (337) fue excelente.

Por otra parte, estos primeros ensayos con el sistema definitivo de - configuración triódica permitieron hacer algunas observaciones sobre su - comportamiento, y, así, se comprobó que la relación señal:fondo en excitación pulsada aumenta con la energía de los electrones y con la intensidad de la corriente de ánodo (número de electrones), y disminuye al aumentar - la tensión de calefacción del filamento (para intensidad de ánodo constante), obteniéndose, por tanto, una tal relación máxima cuando, con una intensidad de ánodo dada, se tenga, con un óptimo enfoque, una tensión de - ánodo máxima sin descarga autónoma y una tensión de filamento mínima. También se comprobó que el ruido interno del fotomultiplicador aporta una contribución del 77%, aproximadamente, al fondo total del sistema en estas - condiciones.

4.2 POTASIO NEUTRO

Se han realizado, por primera vez con la técnica descrita en esta Memoria, un total de 154 medidas de vidas medias de 11 niveles energéticos del átomo de potasio. Estos niveles son los nS (n=6-9), nP(n=5,6) y nD(n=5-10).

Todas las medidas de los niveles no resonantes (nS y nD), en los que no se han encontrado efectos de cascadas ni son posibles los de autoabsorción, se han realizado a una temperatura de 200°C, en que el K tiene una presión de vapor de $7,8 \cdot 10^{-2}$ torr y una densidad del vapor saturado de $1,6 \cdot 10^{15}$ át.cm⁻³, manteniendo el condensador (véase secc. 2.1) a unos 65°C para detener, condensándolo, el vapor de potasio que pretendiera emigrar hacia el sistema de bombeo, que mantenía una presión residual de aire del orden de 10^{-6} torr. El potasio, en exceso para asegurar la saturación del vapor a 200°C, se introduce en el fondo de la cámara limpio, cortado en pequeños trozos y mojado con tolueno, para protegerlo de la acción oxidante del aire. En las primeras experiencias, el potasio se introducía en la cámara bajo la atmósfera inerte de argon de una vitrina de guantes, con una contaminación por oxígeno del orden de 150 ppm, pero más tarde se comprobó que si la operación se hacía con celeridad, esta precaución no era necesaria, pudiendo realizarse la carga de la cámara al aire (289). La tensión alterna de calefacción del filamento osciló en torno a los 9 v, y la tensión de polarización de la rejilla sobre los -20 v. La tensión de polarización del ánodo fue de +38 v en todas las medidas con excepción de las correspondientes a los niveles resonantes (nP) en que, por presentarse complejos problemas de cascadas, hubo que recurrir a rebajar la energía de los electrones, así como a disminuir, en ocasiones, la duración de los impulsos excitadores, que, por lo común, eran de 350 ns, para elucidar estas composiciones. Asimismo, para estudiar la variación de la vida media aparente con la densidad del vapor, por efecto de la presumible autoabsorción las medidas de estos niveles resonantes se realizaron a varias temperaturas de la cámara, entre 100 y 200°C. La duración media de las medidas fue de 420 minutos, oscilando entre 16 y 2242 minutos según la intensidad de la transición utilizada.

En las figuras 51 a 60 se presentan curvas representativas de desexcitación de cada uno de los niveles del KI medidos, y en la tabla V los 10 -

valores obtenidos por medida directa, con su desviación típica, junto a la longitud de onda de la transición utilizada y al número de la figura en - que se muestra la curva representativa correspondiente. Además, se han podido medir las vidas medias de los niveles 6S y 7S a partir de las correspondientes componentes "negativas" (véase cap. 6) de cascada de las curvas de desexcitación de los niveles 5P y 6P, con los resultados que se recogen en la tabla VI. En las figuras 54 y 55 se ha representado, además del análisis gráfico de las dos componentes principales, la suma de las dos componentes resultantes, como comprobación, por superposición a los puntos experimentales, de la bondad del análisis.

TABLA V

Nivel	λ trans., nm	τ , ns	nº fig.
7S	580,2	200 ± 20	51
8S	532,3	280 ± 40	52
9S	508,4	310 ± 30	53
5P	404,4	213 ± 7	54
6P	344,6	350 ± 50	55
5D	583,2	345 ± 8	56
6D	535,9	580 ± 90	57
7D	511,2	600 ± 30	58
8D	496,5	480 ± 60	59
10D	480,4	247	60

La medida de los niveles S no presentó otros problemas que el de su - baja intensidad, ya de por sí importante al producir consiguientemente una baja relación señal:fondo, dispersión (raíz cuadrada del fondo) y largos - períodos de medida, en ocasiones distribuidos en varias sesiones, que conducen a una imprecisión notable de las medidas.

TABLA VI

Nivel	τ , ns	nº fig.
6S	90 ± 20	54
7S	138 ± 2	55

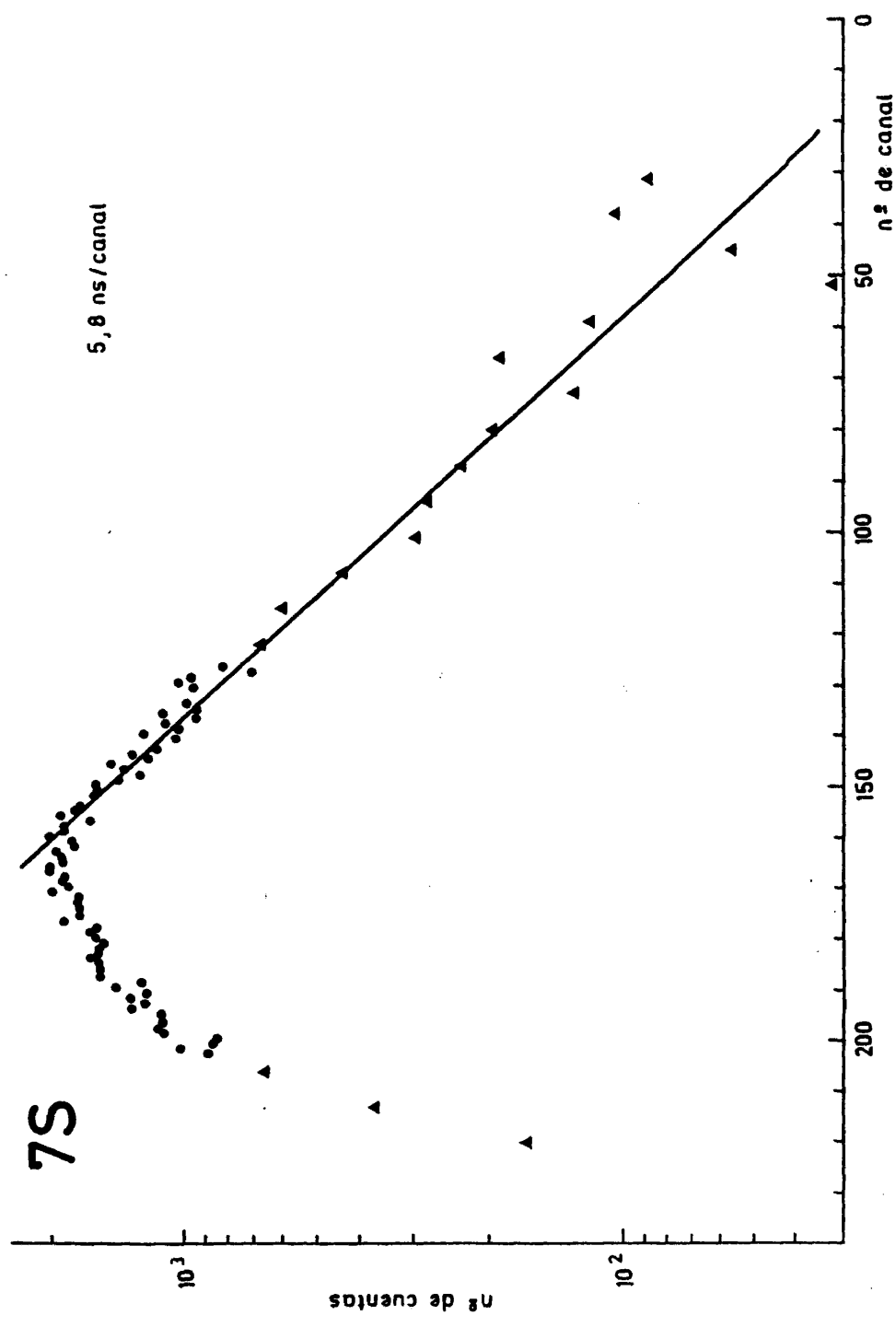


Fig. 51

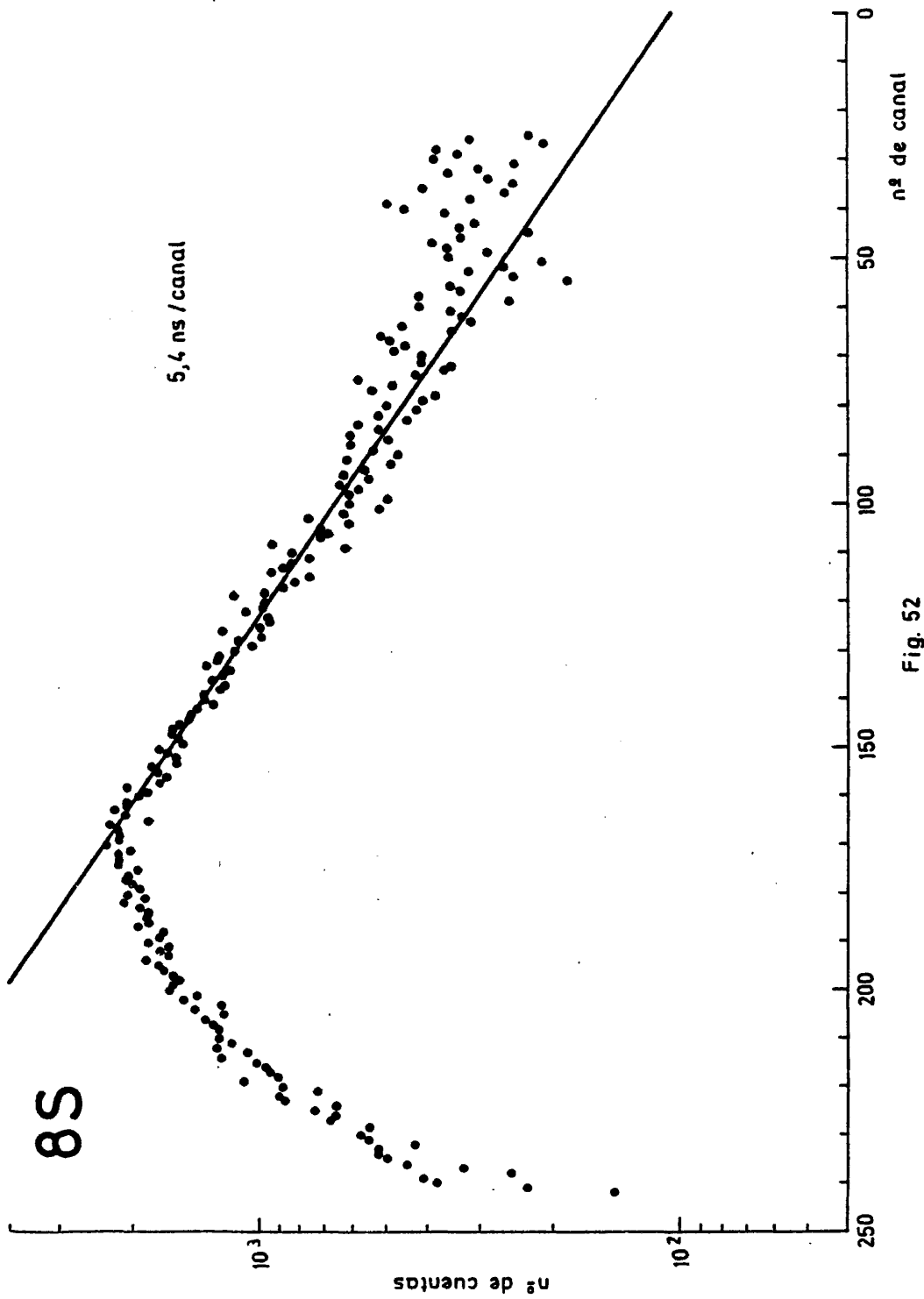


Fig. 52

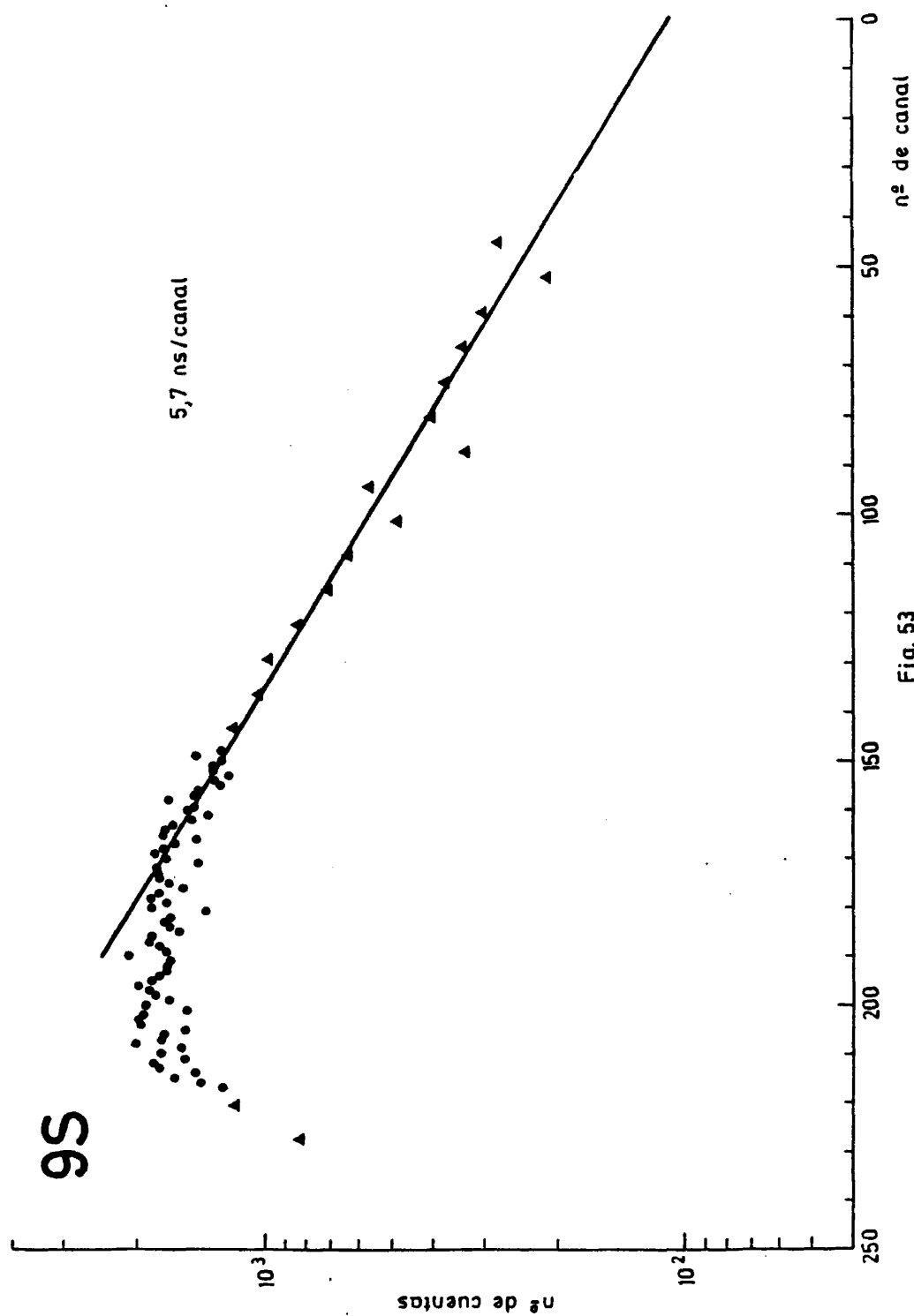
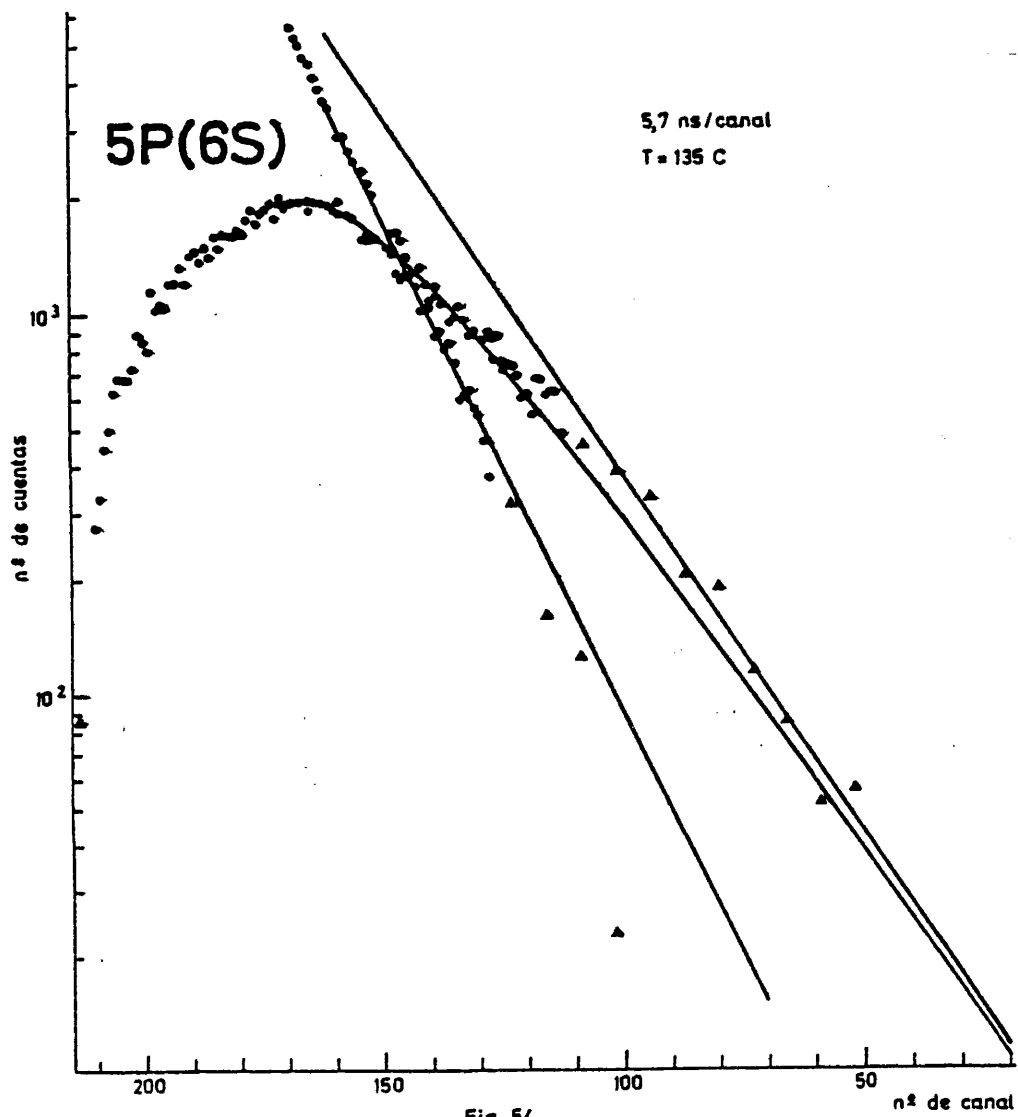


Fig. 53



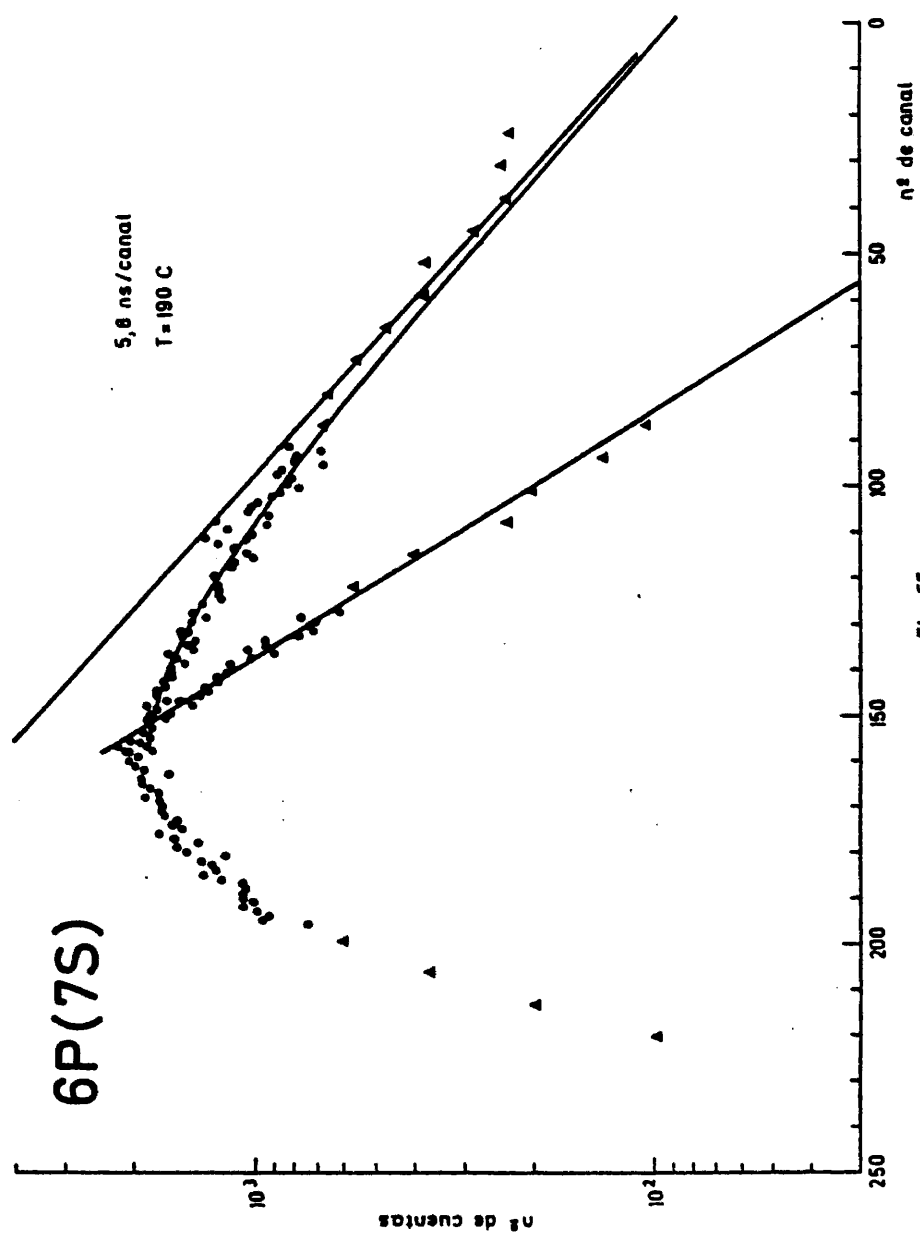
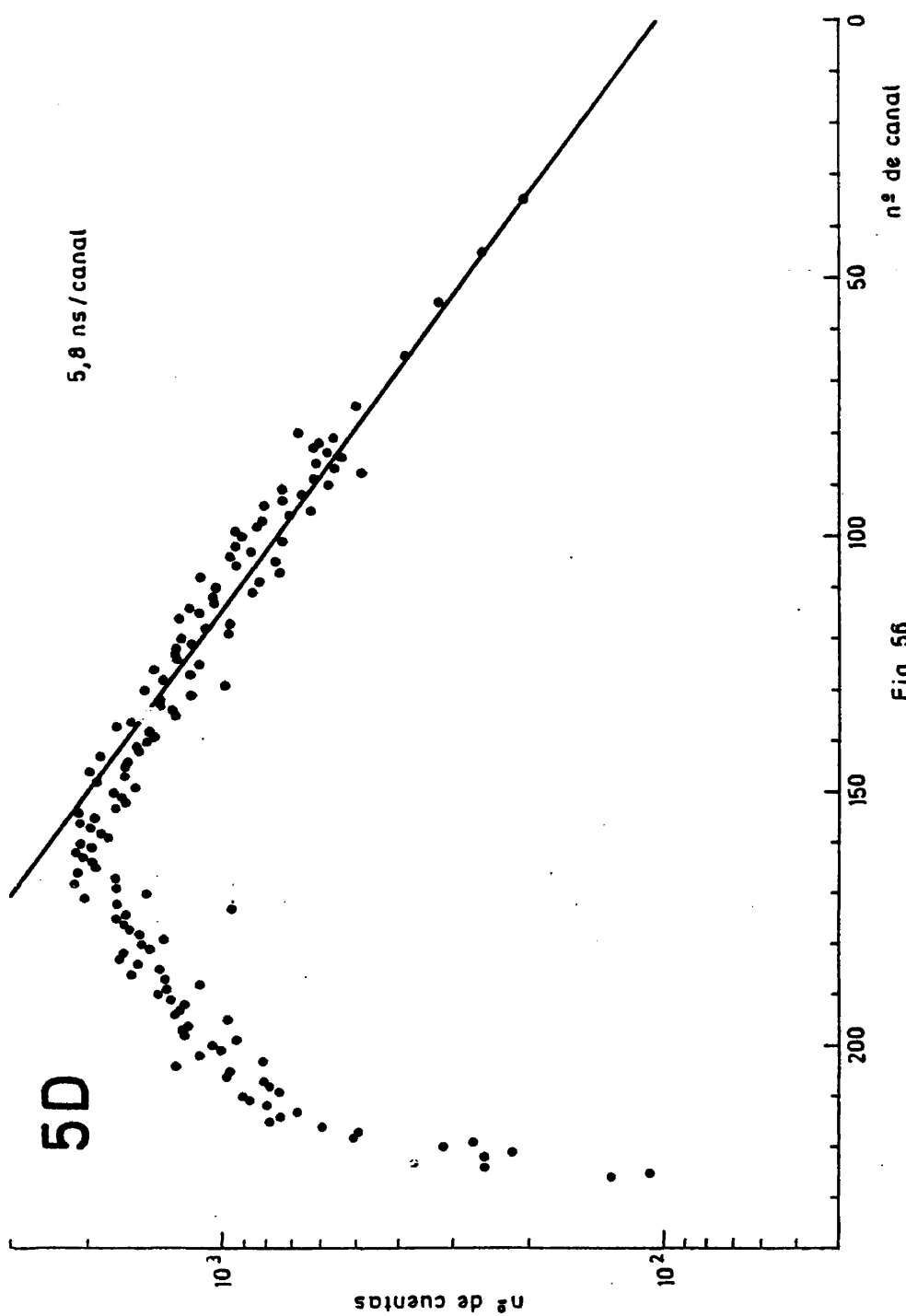
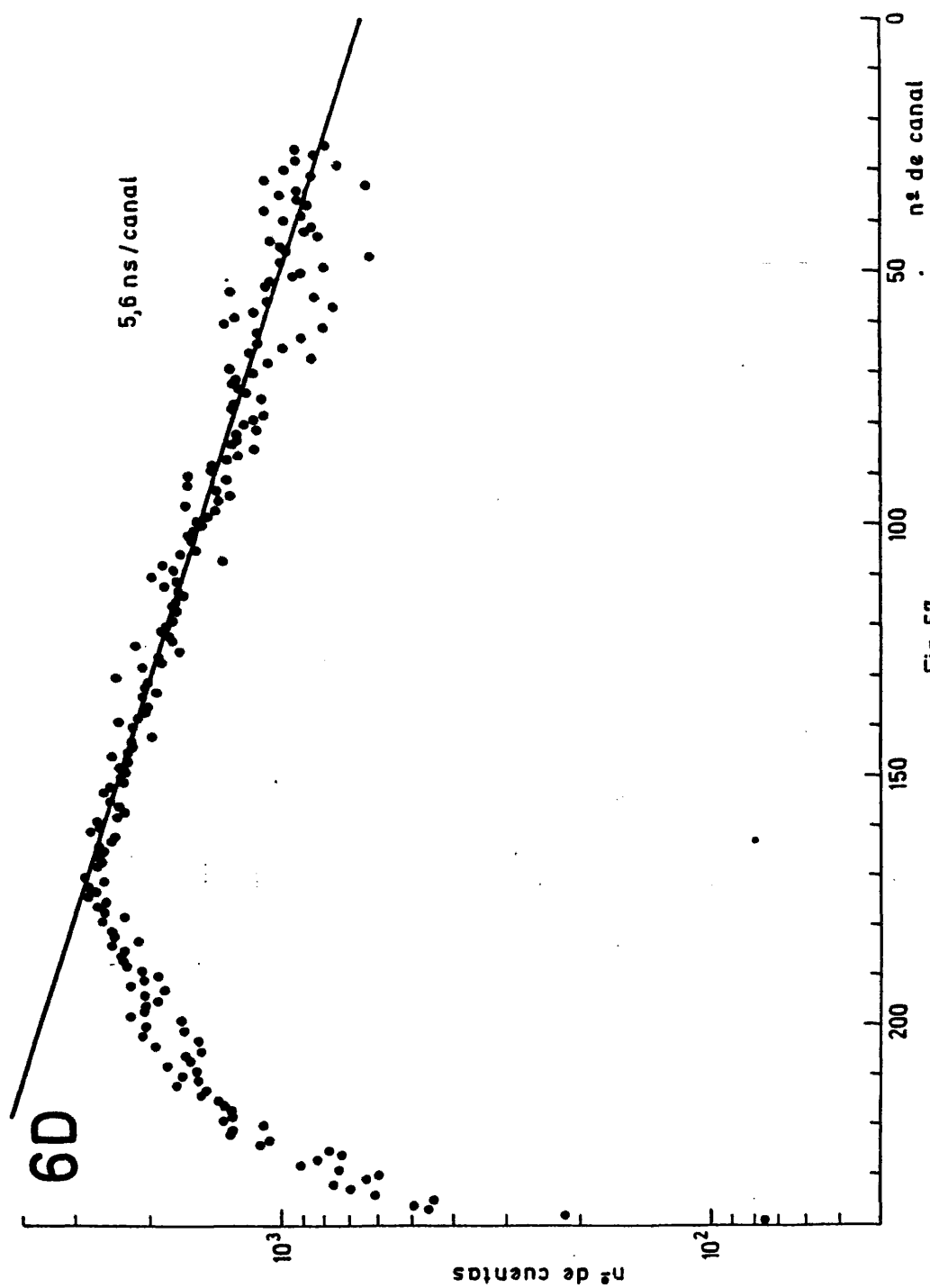


Fig. 56





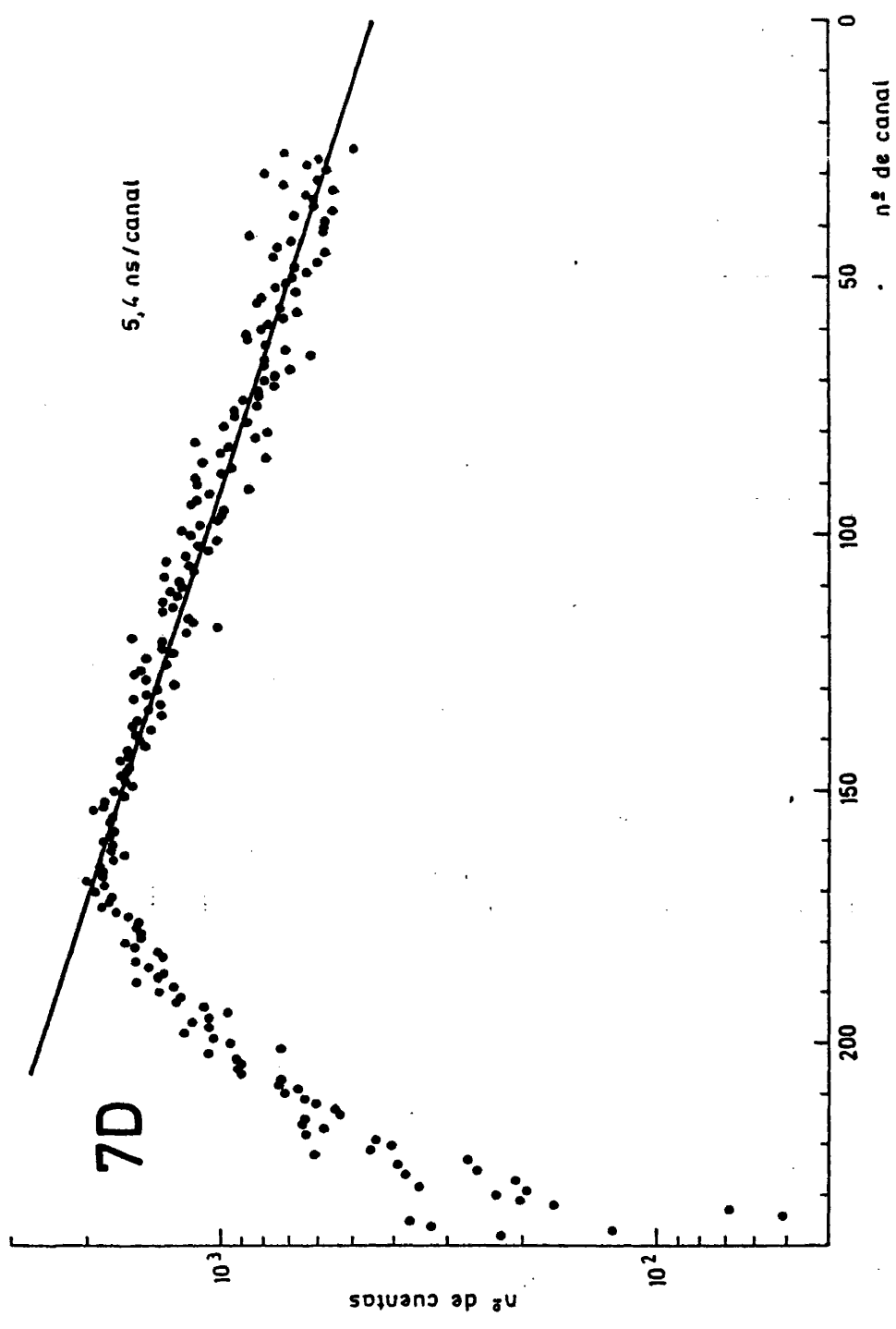


Fig. 58

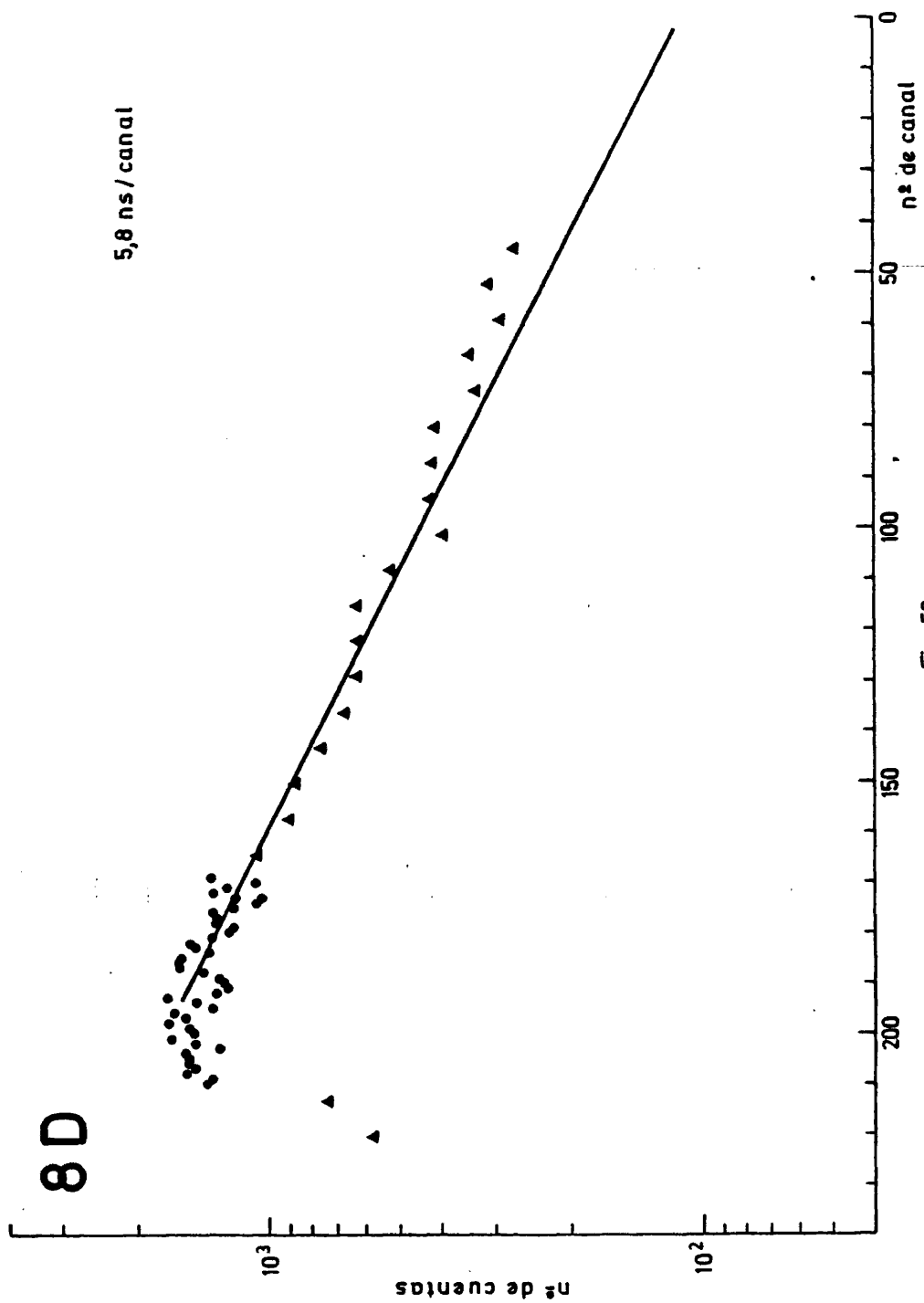


Fig. 59

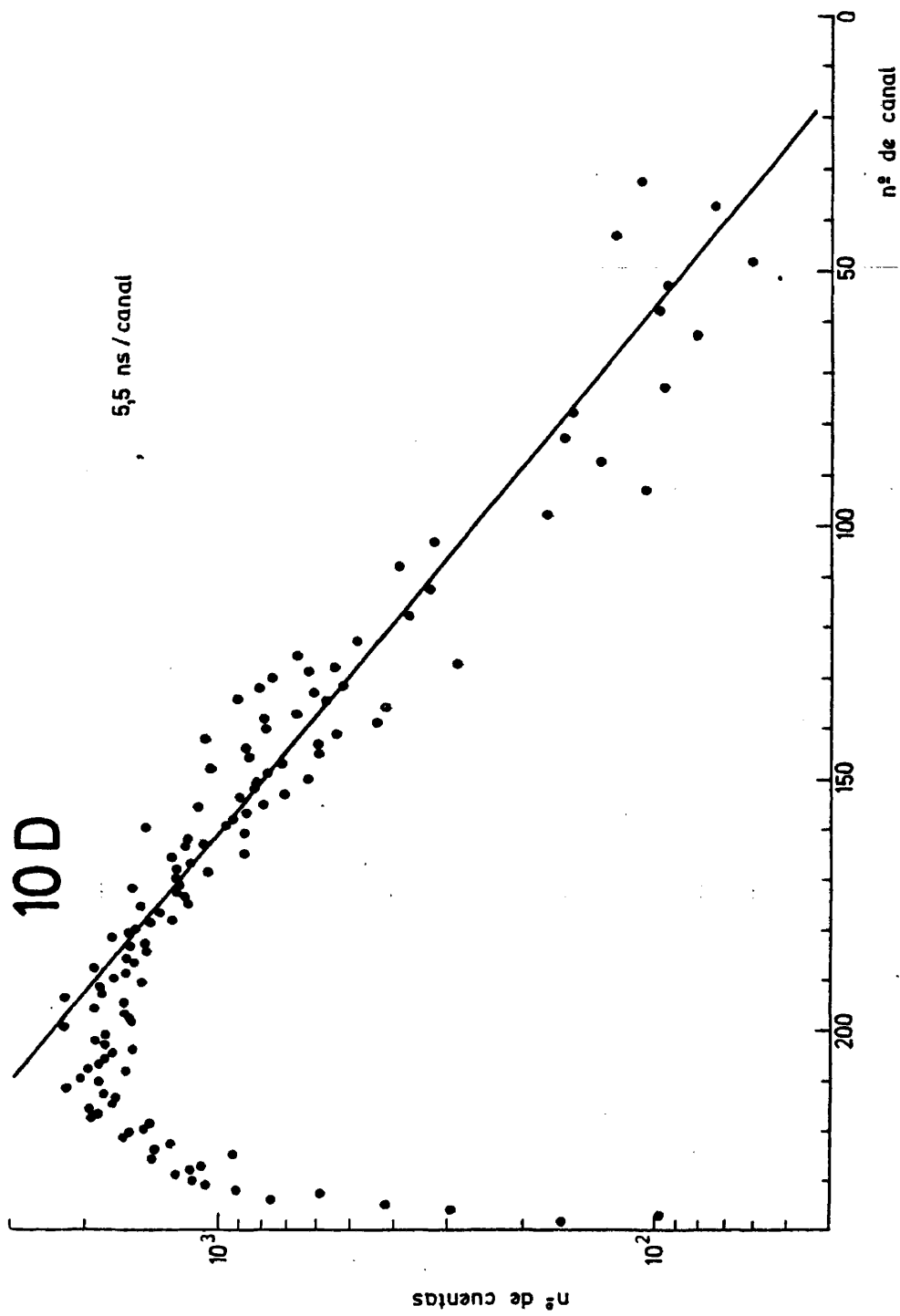


Fig. 60

En la medida de los niveles D, sobre el problema comentado para los S se añade el de la evidente desexcitación por mezcla colisional con otros - de menor impulso angular orbital, que obliga a considerar los correspondientes valores de τ reseñados en la tabla V para estos niveles como aparentes y realmente originados por la mezcla colisional de varios de diferente impulso orbital, como se discutirá ampliamente en el capítulo 6. En el único trabajo experimental de medida de estos niveles, por excitación - secuencial con dos láseres, encontrado (39) también se acusa el acortamiento de las vidas medias aparentes medidas respecto de las calculadas. - Como puede apreciarse en la tabla V y se discutirá en el capítulo 6, el efecto de mezcla colisional aumenta en importancia con la energía del nivel D considerado.

Los niveles resonantes, P, no plantean problemas importantes de intensidad, pero sí de análisis de sus curvas de desexcitación, que presentan - lo que aquí se ha interpretado (véase cap. 6) como una excitación por cascadas según el esquema $(n+1), (n+2), \dots P \rightarrow (n+1)S \rightarrow nP$, que ha podido, empleando diferentes duraciones de los impulsos excitadores, diferentes - energías de los electrones y diferentes rangos de medida (anchura de los - canales del AMC modificando el rango del CTA; secc. 2.4), y aplicando los principios expuestos en la secc. 1.6, conducir a la elucidación de las dos últimas componentes, $(n+1)S$ (tabla VI) y nP (tabla V). De hecho, las medidas más valiosas han sido las registradas con una energía de excitación de 3'5 eV, temperatura entre 180 y 200°C, rango de $\sim 2\mu s$ (7'7 ns/canal) y anchura de 350 ns de los impulsos excitadores.

En condiciones de excitación tan poco selectivas, que introducen esta avalancha de cascadas, no se ha podido apreciar variación sistemática de - la vida media aparente de los niveles resonantes con la densidad del vapor aunque sí una cierta correlación, en el 5P, entre aquélla y la temperatura al obtenerse los valores mayores de τ en las medidas realizadas a las temperaturas más elevadas.

La representación gráfica y análisis de las curvas de desexcitación, tanto en el KI como en el KII, se ha realizado en algunas ocasiones de forma manual y, en otras, mediante un conjunto de 18 programas y una función interactivos, escrito en lenguaje BASIC para su empleo con el sistema - HP9830A-9866A, provisto del trazador 9862A, que, en ocasiones, se modifica

ba ligeramente para permitir el análisis de las curvas con cascadas "negativas" y que permite, entre muchas otras opciones, representar las curvas suma de las exponenciales analizadas, como en las figs. 54 y 55.

También se ha construido un programa para la representación gráfica de las curvas experimentales por el sistema UNIVAC 1100, en FORTRAN V, - aprovechando diversas subrutinas gentilmente cedidas por el Grupo de Física de Altas Energías de la División de Investigación Básica de la JEN, pero éste no ha resultado de utilidad importante en la realización de este - trabajo.

4.3 POTASIO IONIZADO

De las 26 transiciones del KII caracterizadas en el espectro del elemento entre 300 y 600 nm recogido en la figura 40, con origen en 13 niveles excitados del ión K^+ , se han seleccionado las 10 más intensas para obtener, a través de 42 medidas de despoblación, sus vidas medias, por primera vez por medio de la técnica empleada en esta Memoria. Hasta ahora, todas las medidas de vidas medias de niveles del K^+ se habían realizado mediante la técnica de interacción de haces iónicos-hoja de carbono (70-72, 339).

Todas las medidas se realizaron a $T=200^\circ C$, siendo la temperatura del condensador y las características de manipulación del potasio las ya comentadas en la sección precedente. La mayoría de las curvas se recogieron en el AMC con la calibración más usual de $\sim 5,5$ ns/canal, en que se aprecian mucho mejor las componentes de cascada larga que presentan todas estas curvas, pero para el registro de algunas otras se introdujo una expansión de escala en el AMC que redujo la anchura de sus canales a $1'2$ ns/canal, a fin de apreciar mejor la rápida caída de población que muestran los niveles del K^+ . La tensión de calefacción del filamento fue del orden de los 9 v, aunque en ocasiones hubo de reducirse hasta unos 7 v, para limitar la elevada intensidad de fondo de la corriente de ánodo propiciada por la polarización de éste, que aquí es de +100 v para favorecer la formación de iones en las colisiones electrón-átomo y que apenas pueden detener los -23 v aplicados, como valor medio, a la reja, y que en alguna ocasión han llegado a ser -27 v. La duración de los impulsos excitadores ha sido en todos los casos de unos 350 ns, y la duración media de las medidas de 181 minutos, oscilando entre 60 y 475 minutos. La relación señal:fondo fue, en términos generales, mucho mayor en las líneas del KII que en las del KI, lo que les proporciona mejor estadística.

En las figuras 61 a 70 se presentan curvas representativas de la desexcitación de los niveles del KII medidos, cuyas vidas medias, obtenidas de su análisis y del tratamiento estadístico de las determinaciones realizadas para cada nivel, se reúnen, junto con sus desviaciones típicas, longitud de onda de la transición utilizada para la medida y número de la figura correspondiente en la tabla VII.

TABLA VII

<u>Nivel</u>	<u>λ trans., nm</u>	<u>τ, ns</u>	<u>nº fig.</u>
5s(3/2) ₂	409,4	15 \pm 2	61
4p'(3/2) ₁	438,8	8 \pm 2	62
4p'(3/2) ₂	430,9	9 \pm 2	63
4p'(1/2) ₁	400,1	13 \pm 3	64
4p'(1/2) ₀	353,1	8 \pm 2	65
4p(1/2) ₁	482,9	7 \pm 2	66
4p(5/2) ₃	418,6	9 \pm 1	67
4p(5/2) ₂	426,3	15 \pm 2	68
4p(3/2) ₁	411,5	9 \pm 1	69
4p(3/2) ₂	389,8	10 \pm 4	70

El análisis de las curvas de despoblación de los niveles del KII se ha llevado a cabo por substracción gráfica de las cascadas, evidentes en las representaciones y cuyos elevados valores de la fase, en torno a los 40 ns, obliga a atribuirlos a la despoblación de niveles muy elevados, cuya energía no se conoce todavía.

El problema que podría parecer la similitud de las vidas medias determinadas con el tiempo de caída de los impulsos excitadores, que es de unos 4 ns (secc. 2.2) en los de pulsación de la reja, se ha obviado despreciando los puntos correspondientes a los primeros nanosegundos de la despoblación, con lo que el análisis de la curva se realiza ya en unos tiempos suficientemente alejados de la interrupción de la excitación.

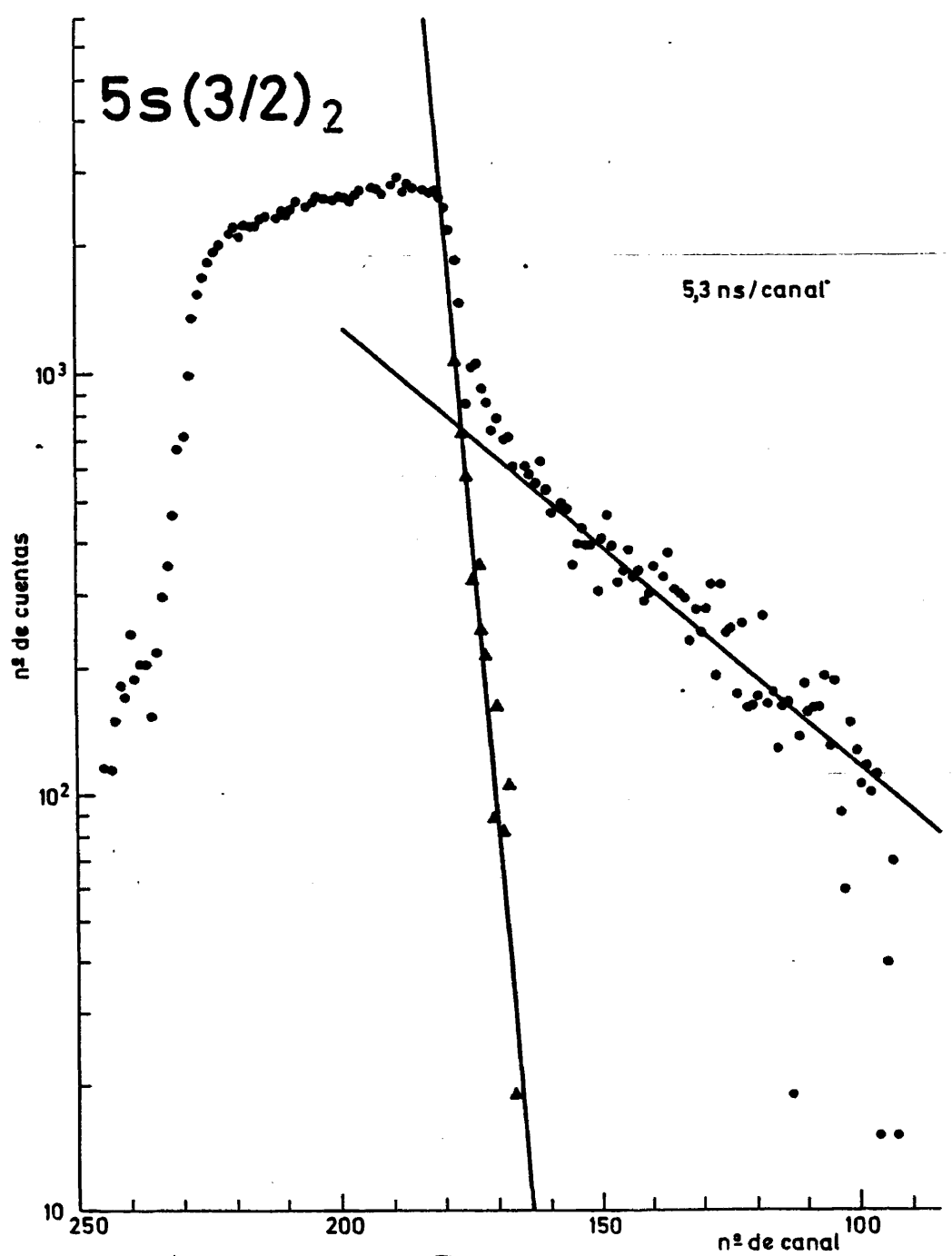


Fig. 61

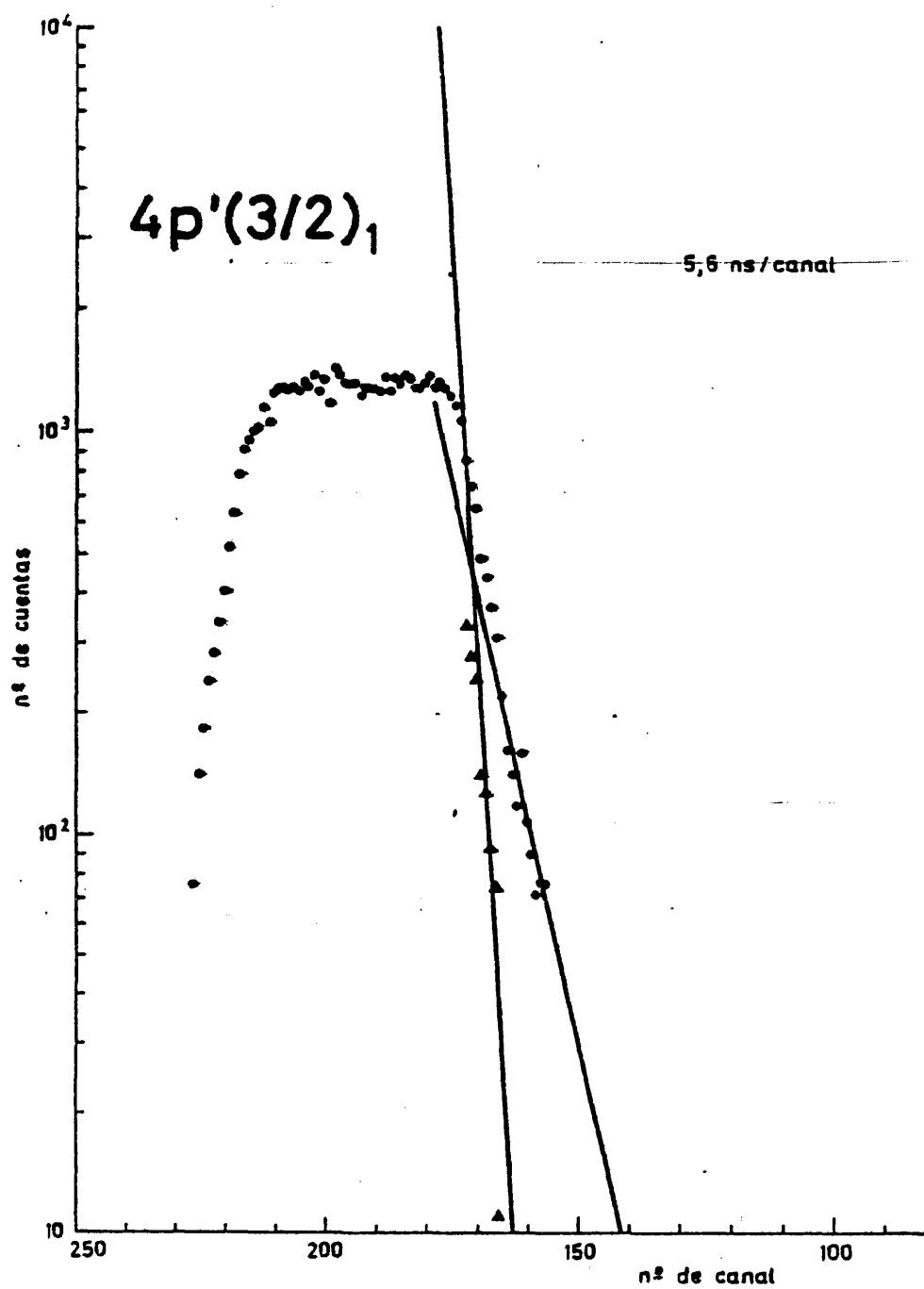


Fig. 62

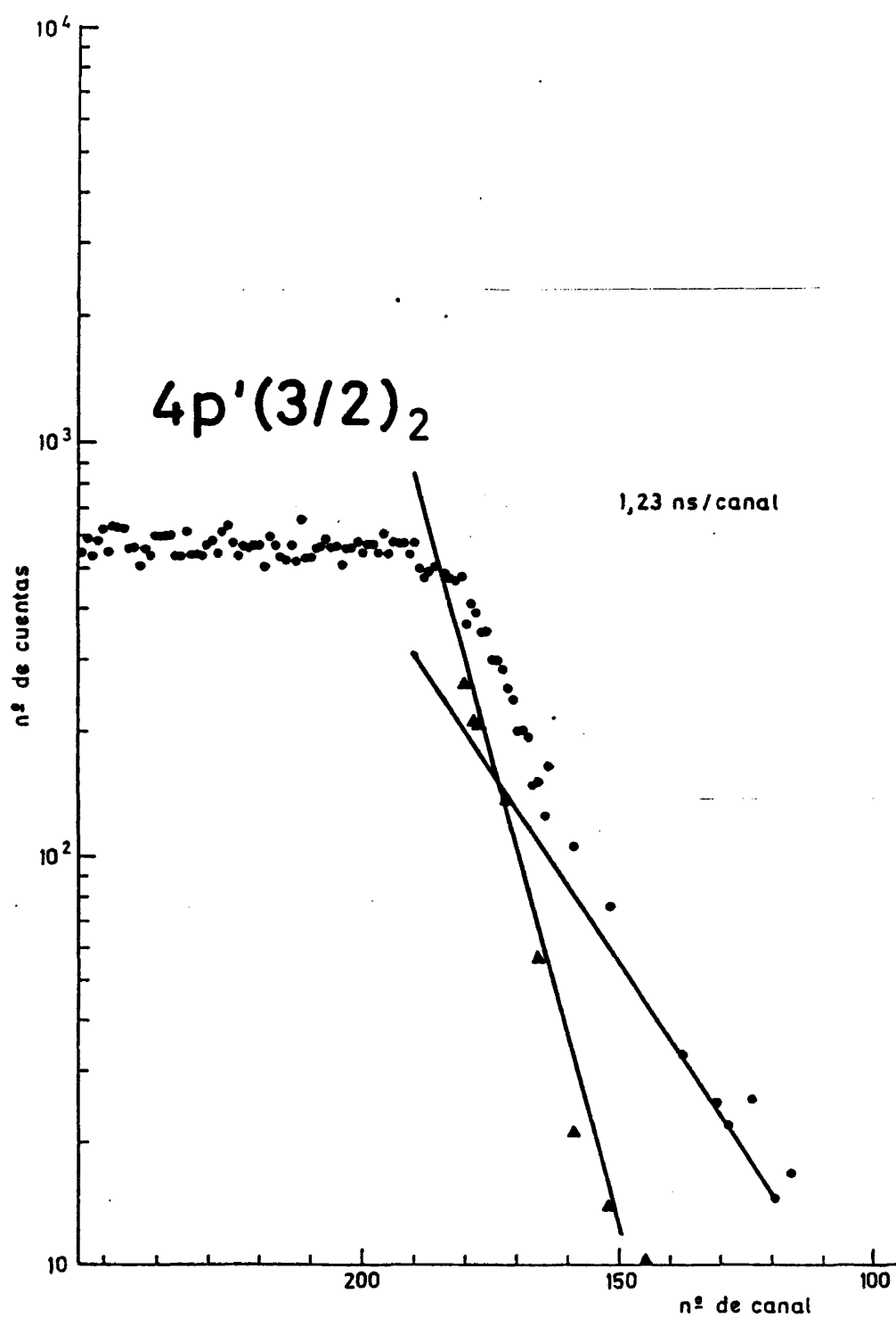


Fig. 63

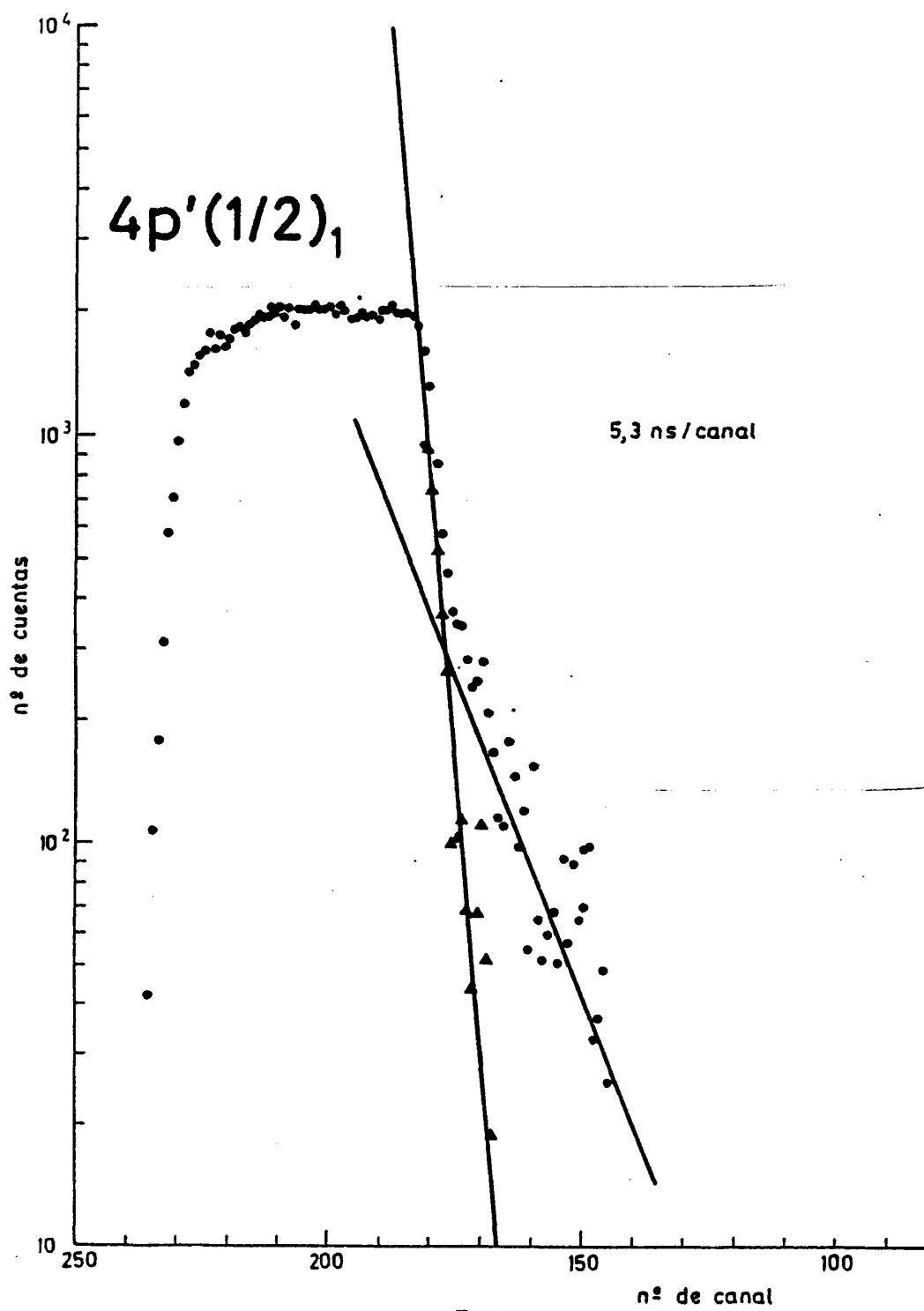


Fig. 64

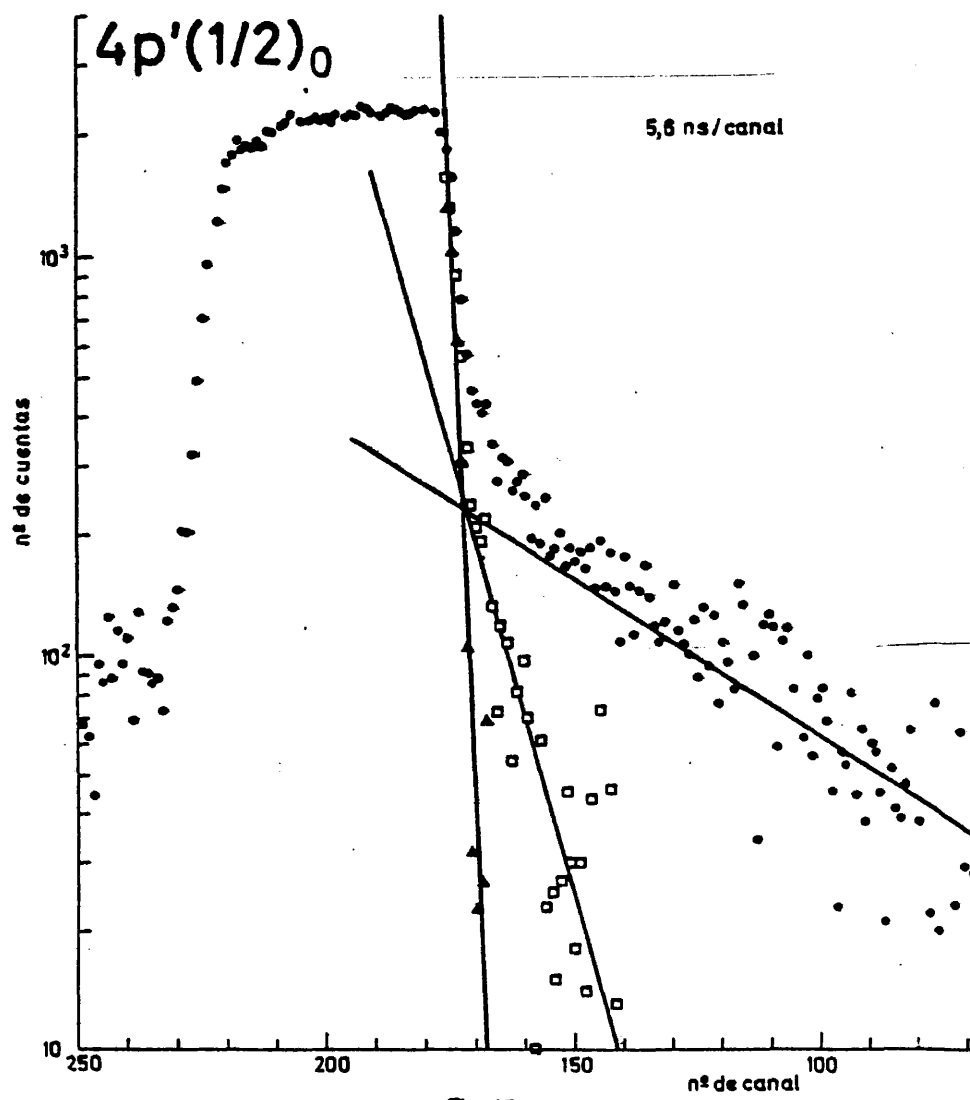


Fig. 65

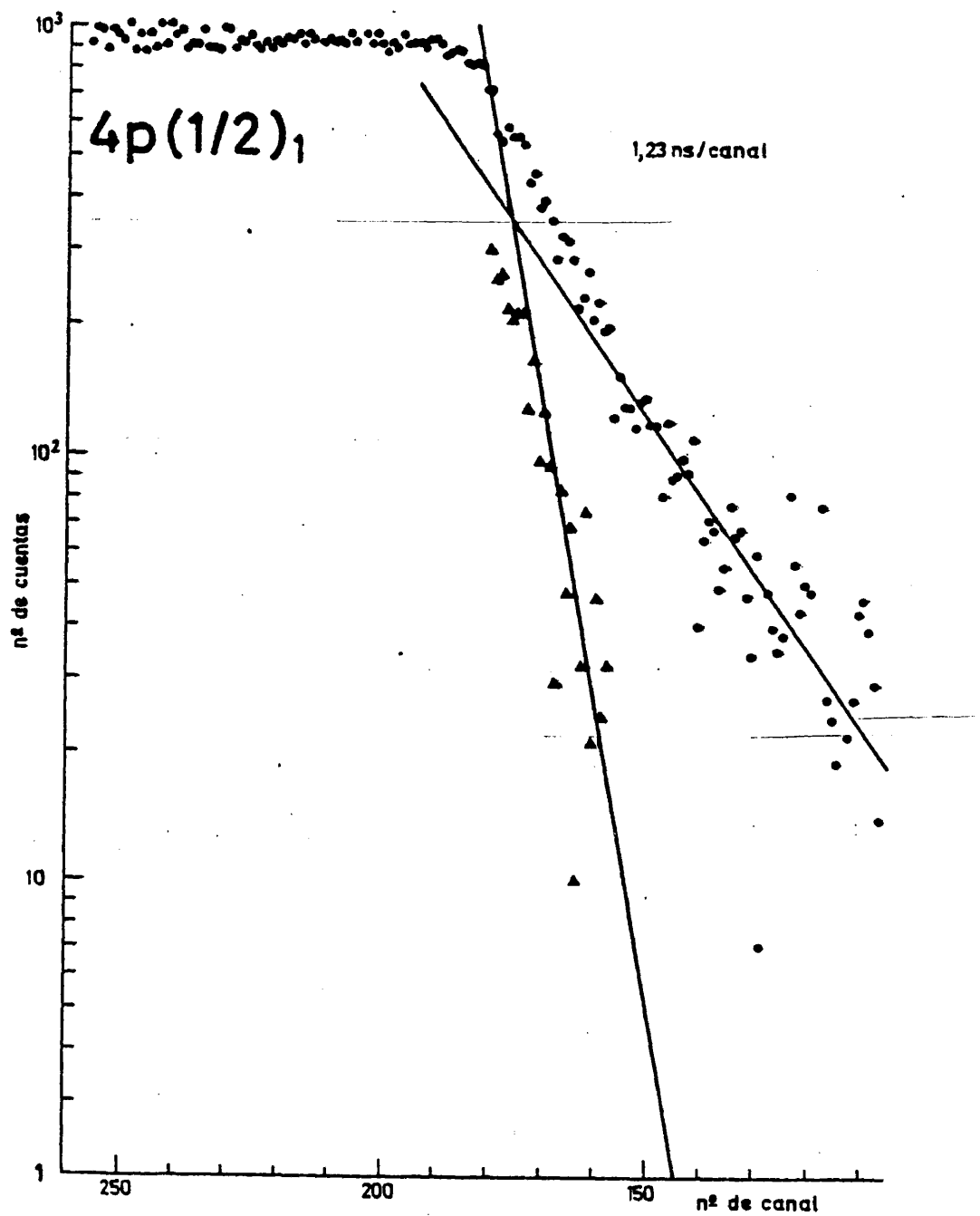
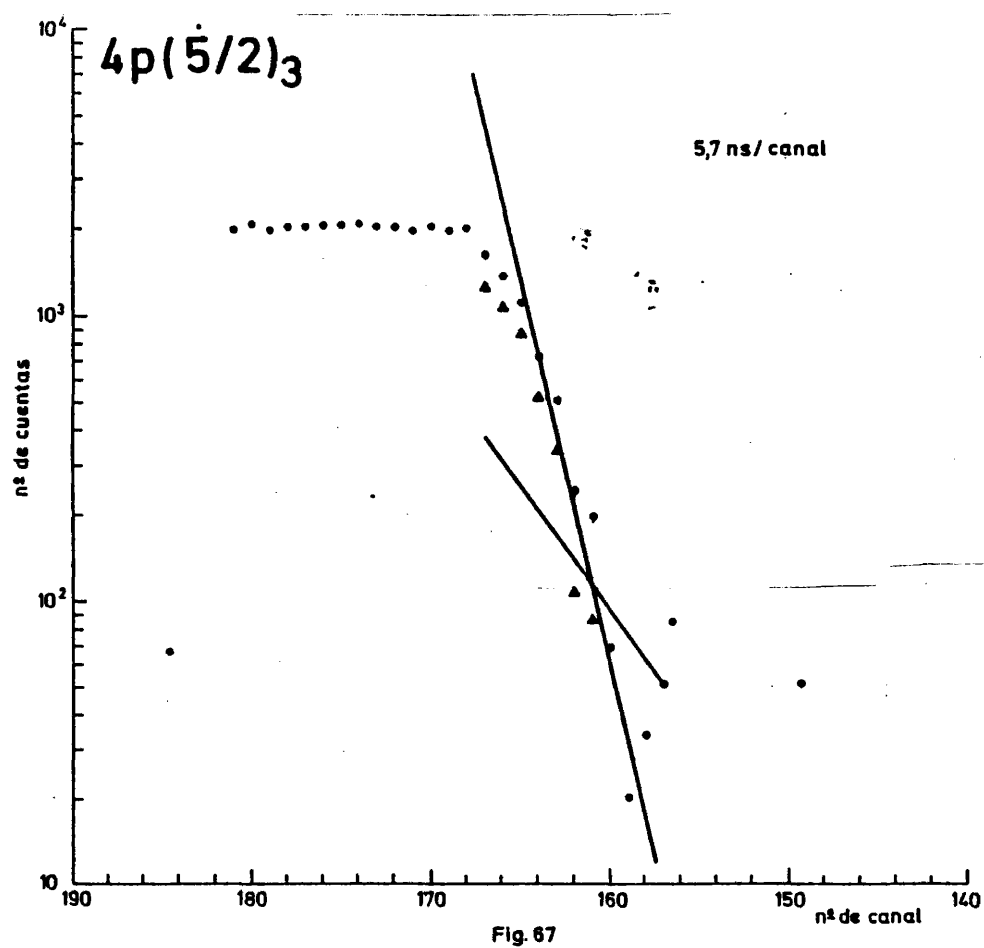


Fig. 66



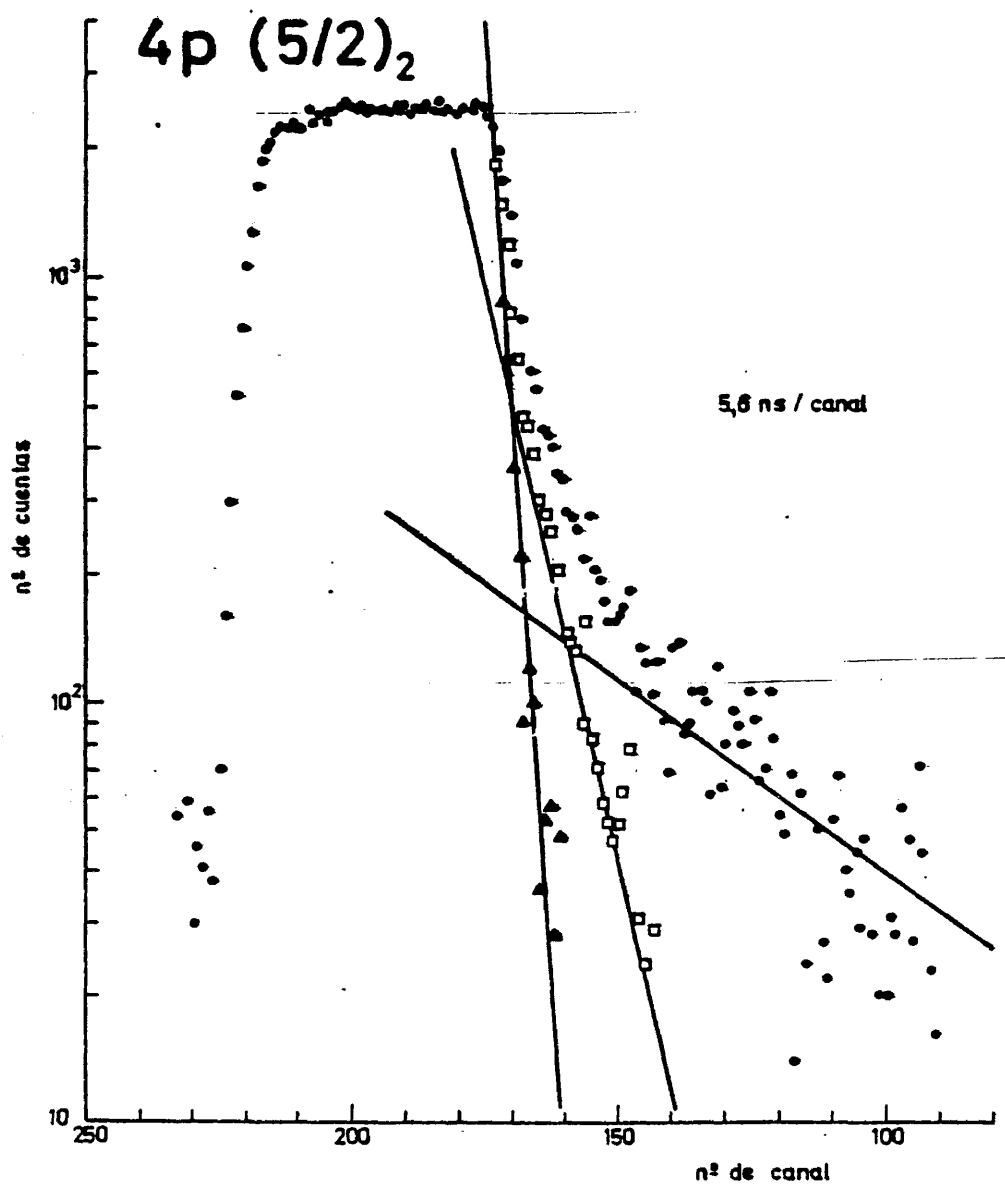


Fig. 68

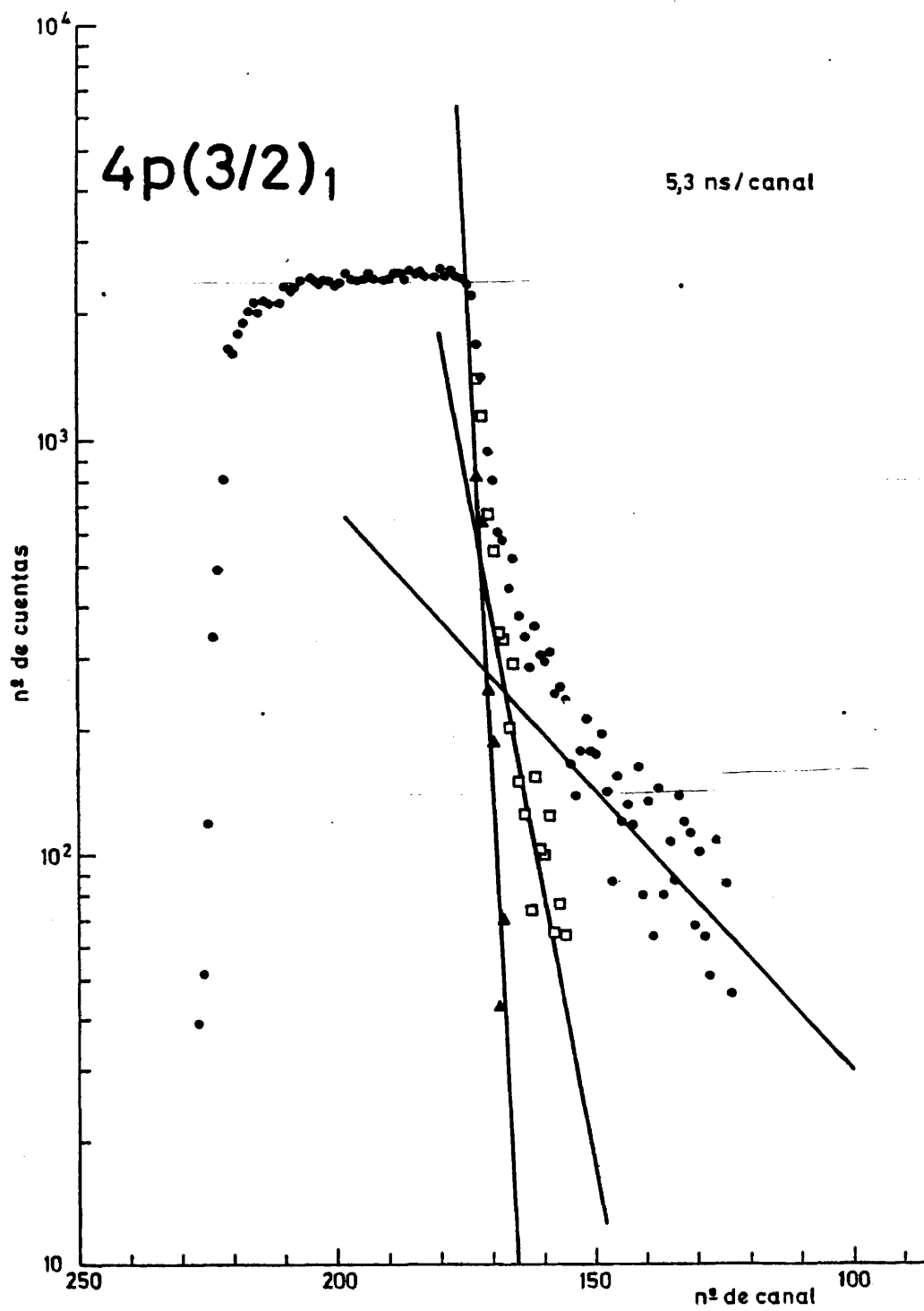
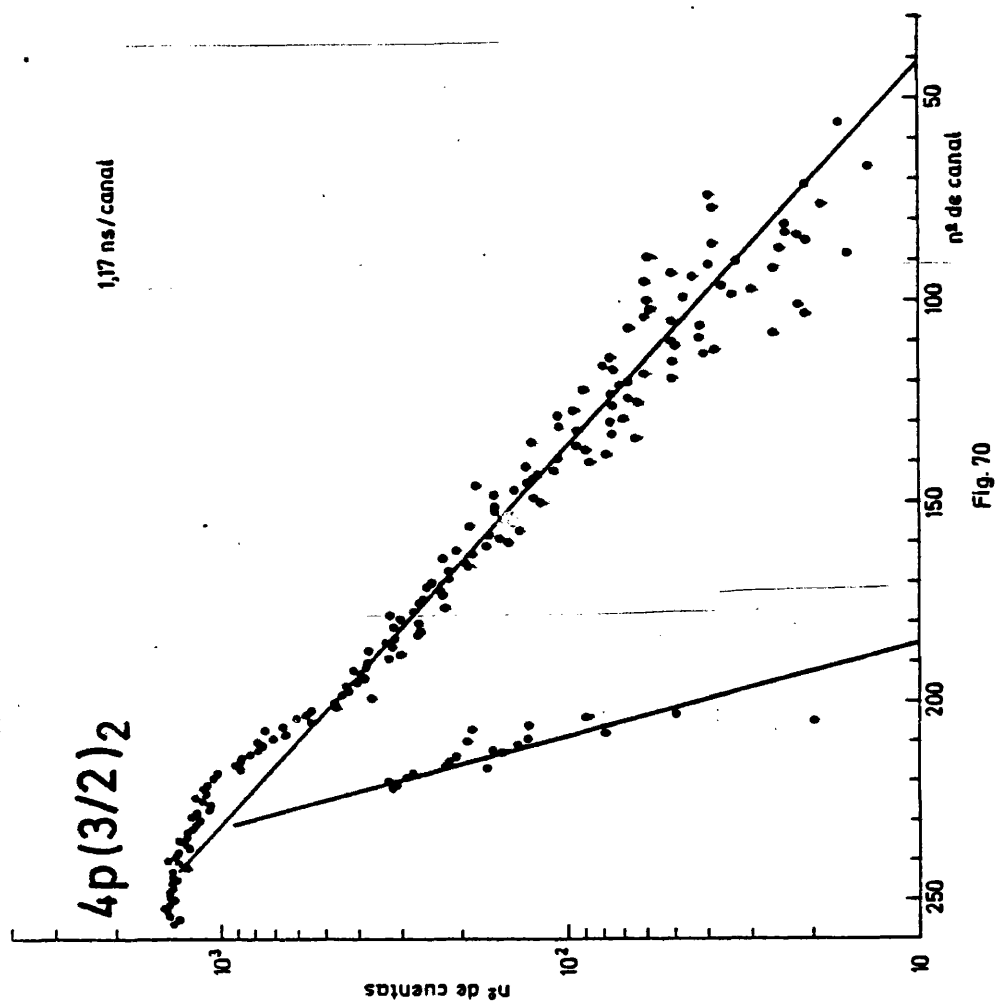


Fig. 69



150

CAPITULO 5

CALCULO TEORICO DE VIDAS MEDIAS

5.1 INTERACCION DE CAMPOS Y ACOPLAMIENTO DE MOMENTOS ANGULARES

Como es bien sabido, la diversidad e interacción de los campos de - fuerzas presentes en un átomo complejo impiden la resolución exacta de su ecuación de ondas, acudiéndose entonces, como primera aproximación, a la - definición de un campo de fuerzas centrales actuantes sobre cada uno de - sus electrones, cuyo potencial permita obtener su función de onda (orbital), que en su producto antisimetrizado por las correspondientes funciones de - onda (orbitales) de los demás electrones proporcione la función de ondas - del sistema en esta aproximación. La degeneración de los estados asociados a cada configuración electrónica en ella se rompe posteriormente al considerar la dependencia angular de las interacciones repulsivas electrostáticas entre los electrones y la interacción magnética entre los campos producidos por los movimientos de giro y rotación de los mismos, considerables como perturbaciones del sistema anterior y que, en el modelo vectorial del átomo (363), se materializan en interacciones entre los momentos angulares individuales de los electrones.

La forma en que los momentos angulares individuales de los electrones, tanto orbitales como de spin, interaccionan proporcionando los valores posibles del momento angular total del átomo es, en general, muy compleja, - recurriéndose, en la práctica, a definir unos pocos esquemas para estos - acoplamientos (356, 363, 365) que constituyen otras tantas situaciones límite y permiten explicar de forma aproximada la composición de momentos angulares en algunos "tipos" de configuraciones.

El primero de tales esquemas introducido fué el de Russell y Saunders o "LS", propuesto por estos autores en 1925 (364). En este esquema, especialmente apropiado para la descripción de las interacciones en las configuraciones inferiores de átomos de número atómico bajo y medio, y que sirve de base a la nomenclatura espectroscópica más generalizada, se supone - que la interacción principal entre los electrones es la electrostática, - componiéndose los momentos angulares orbitales entre sí, y análogamente - los de spin, y originando así sendos momentos angulares totales, orbital y de spin, del sistema atómico, cuya débil interacción magnética da lugar a

los valores posibles del momento angular total del átomo:

$$\left(\sum_i \bar{L}_i\right) + \left(\sum_i \bar{S}_i\right) = \bar{L} + \bar{S} = \bar{J} \quad [45]$$

extendiéndose las sumatorias de [45] a todos los electrones no alojados en "capas cerradas" (355).

Junto al esquema "LS", el "jj" completa la pareja de esquemas de acoplamiento más conocidos. El esquema "jj", de aplicabilidad mucho más restringida que el anterior, es adecuado para la descripción de los niveles correspondientes a las primeras configuraciones excitadas de elementos de número atómico elevado, en los que la interacción entre los campos magnéticos asociados a los movimientos de giro y rotación de cada electrón es más fuerte que la parte angular de la interacción electrostática entre los electrones, resultando así el momento angular total del átomo de la composición de los momentos angulares totales de cada electrón:

$$\sum_i (\bar{L}_i + \bar{S}_i) = \sum_i \bar{J}_i = \bar{J} \quad [46]$$

Ambos tipos de acoplamiento, LS y jj, proporcionan, desde luego, el mismo número de términos para cada configuración, variando tan sólo su posición relativa (354), al componerse los momentos de diferente manera, existiendo, por tanto, una correlación unívoca entre los términos de configuraciones análogas en que predominen sendos esquemas.

Ello es válido también, naturalmente, para cualquier otro esquema que se pueda proponer, como los denominados (336, 365) jK y LK, casos particulares de un esquema más amplio denominado "acoplamiento K" (365), y adecuados para la descripción de los acoplamientos en estados excitados muy altos, especialmente en aquéllos en que el electrón óptico posee un momento orbital elevado. Estos esquemas, sólo posibles en sistemas de electrones no equivalentes, se caracterizan por la asimetría de la magnitud relativa de las interacciones electrostática y magnética en cada electrón, frente a la simetría que se suponía en los acoplamientos LS y jj. Esta propiedad se pone de manifiesto cuantitativamente al considerar las relaciones entre

las integrales de Coulomb y de intercambio (355, 366, 30, 367) y las integrales radiales (355) que miden la fuerza de la interacción espín-orbital - de cada electrón (147).

El esquema jK es particularmente adecuado para la descripción de los acoplamientos en configuraciones con uno o más electrones de $l > 0$ por encima de capas cerradas cuando algunas de las interacciones magnéticas sean - pequeñas y otras grandes frente a la parte angular de las electrostáticas, como sucede en configuraciones con una capa con un hueco y con un electrón de momento orbital grande. En este modelo, la interacción más fuerte es la magnética espín-orbital "del hueco" en la capa casi llena:

$$\bar{l}_i + \bar{s}_i = \bar{j}_i \quad [47]$$

acoplándose este momento \bar{j}_i con el orbital del electrón óptico por interacción electrostática débil:

$$\bar{j}_i + \bar{l}_j = \bar{K} \quad [48]$$

se interaccionando magnética y mucho más débilmente este momento \bar{K} con el - espín del electrón más externo:

$$\bar{K} + \bar{s}_j = \bar{J} \quad [49]$$

pudiéndose designar a cada nivel resultante de la forma $(j)l [K]_J$. De hecho, los niveles se presentan en dos series disjuntas, correspondiendo cada una a un valor diferente del momento total del denominado término padre, \bar{j}_i .

5.2 CALCULO APROXIMADO DE PROBABILIDADES DE TRANSICION Y VIDAS MEDIAS

La probabilidad de transición espontánea entre dos estados (355) es - desarrollable en una suma de términos correspondientes a los distintos tipos de radiación que la acompañan, eléctrica y magnética, di- y multipolar (363). De la comparación de la importancia relativa de estos términos (357) se deduce, sin embargo, que la mayoría de las líneas espectrales de los - átomos se justifican perfectamente considerando tan sólo la radiación dipolar eléctrica, que, utilizando unidades atómicas, viene dada, en s^{-1} , por:

$$A = \frac{64 \pi^4}{3h \lambda^3} |\langle \psi_f | \bar{D} | \psi_i \rangle|^2 =$$

$$= \frac{0,2026 \cdot 10^{-5}}{\lambda^3} |\langle \psi_f | \bar{D} | \psi_i \rangle|^2 ; \quad [56]$$

$$\bar{D} = -e \sum_k \bar{r}_k$$

Como ya se comentó en la sección precedente, las funciones de onda, - ψ_i y ψ_f , no pueden obtenerse por resolución exacta de la ecuación de - Schrödinger, tratándose de sistemas multieletrónicos, debiéndose acudir a métodos de resolución aproximada (377,423), como el del campo central o modelo de partículas independientes (basado en la teoría de perturbaciones) o el de Hartree-Fock (variacional). Este último se ha aplicado en la determinación de vidas medias en series isoelectrónicas del Li, Na y K (375), - aunque se ha observado una mala convergencia del proceso iterativo en el - cálculo de las funciones de onda de las configuraciones $3p^6nf$ ($n=4-8$) del KI. El modelo de partículas independientes, por su parte, en su versión cu - lómbica (376,377), que se ha revelado como particularmente apropiado para los metales alcalinos y sus secuencias isoelectrónicas, como también para transiciones entre estados excitados de átomos más complejos en que el - electrón "óptico" pueda considerarse fuera de las capas inferiores, es sus - ceptible de desarrollo para proporcionar resultados útiles en situaciones más generales, preferentemente a través de una estimación más cuidadosa - del potencial de las capas inferiores (378). De hecho, la aplicación de - los métodos de Coulomb usuales a átomos poco complicados sin electrones -

equivalentes proporciona a menudo resultados sorprendentemente buenos en - casos aparentemente adversos, sin necesidad de tratamientos más sofisticados.

El método del campo central se basa en la consideración de que cada - electrón se mueve en un campo central (resultante del efecto del núcleo y de los demás electrones y que puede determinarse, conjuntamente con las - funciones de onda electrónicas, mediante un cálculo autoconsistente de Hartree-Fock), no necesariamente coulombiano, aunque en su versión más corriente lo sea, al substituirse el verdadero potencial a que está sometido el - electrón óptico por su forma asintótica, proporcional a $1/r$, en base a que se considera que la principal contribución a la parte radial de la función de onda procede de la parte correspondiente a valores grandes de la distancia al núcleo. Con ello se está postulando un potencial central similar al del átomo de hidrógeno, por lo que la aproximación debe ajustarse mejor, - si no se introduce ninguna corrección, a los niveles excitados altos que a los inferiores. La generalización de las relaciones correspondientes al - átomo de hidrógeno se lleva a cabo a través del ajuste empírico de un número cuántico principal efectivo determinado por la carga resultante que actúa sobre el electrón óptico y la energía de ionización del sistema en el estado en que se encuentre (diferencia entre la energía de ionización del átomo en su estado fundamental y la energía del estado excitado). La introducción de este número cuántico efectivo en una ecuación de Schrödinger - con potencial hidrogenoide (carga nuclear, también efectiva) permite obtener las funciones de onda aproximadas, funciones de la carga nuclear y el número cuántico principal efectivos, del número cuántico orbital y de r .

La aplicación de este modelo, que permite la factorización de las funciones de onda de orden cero en partes angular y radial, y de las interacciones correspondientes a los esquemas de acoplamiento pertinentes para - los momentos angulares proporcionan la vía para el cálculo de la probabilidad de transición, cuyas expresiones matemáticas peculiares se pueden encontrar en un trabajo de Brian (356). Para los esquemas de acoplamiento LS y jK, que serán los empleados en este trabajo, las expresiones respectivas son:

$$A = \frac{0,2026 \cdot 10^{-5}}{\lambda^3} (2L+1)(2L'+1)(2J+1) \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} 1_2 & L & 1_1 \\ L' & 1_2 & 1' \end{matrix} \right\}^2 .$$

$$. 1, . I^2(n_2 l_2, n_2' l_2') \quad [57]$$

y

$$A = \frac{0,2026 \cdot 10^{-5}}{\lambda^3} (2K+1)(2K'+1)(2J+1) \left\{ \begin{matrix} K & J & s_2 \\ J' & K' & 1 \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} 1_2 & K & J_1 \\ K' & 1_2 & 1' \end{matrix} \right\}^2 .$$

$$. 1, . I^2(n_2 l_2, n_2' l_2') \quad [58]$$

siendo l , el mayor de los números cuánticos orbitales asociados a la transición del electrón óptico e I la integral radial asociada a la transición:

$$I(n_2 l_2, n_2' l_2') = \int_0^\infty P r P' dr \quad [59]$$

$P = r R_{n_2 l_2}$ y $P' = r R_{n_2' l_2'}$, siendo R la parte radial de la función de onda correspondiente. Los factores angulares, dependientes de los momentos angulares, se encuentran tabulados en sendos trabajos de Shore y Menzel (357) y Statz y col. (358), si bien en este último caso es preciso multiplicar por 3 los valores tabulados para obtener la parte radial de la función [58]. La integral radial I puede también deducirse de otras tablas, las de Bates y Damgaard (359), que, basándose en el modelo del campo central coulombiano ya presentado, proporcionan directamente una sencilla función de I , que llamaron σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{I^2}{1, (4l^2 - 1)} \quad [60]$$

en función de los números cuánticos efectivos de los niveles extremos de la transición y el orbital del nivel superior. En el trabajo de Heavens (381), que puede considerarse como precedente parcial del recogido en la sección 5.3 y Apéndice II de esta Memoria, se calculan por este procedimiento las probabilidades de transición desde niveles de $n \leq 6$ y $L \leq 2$ y -

sus correspondientes vidas medias, con resultados muy similares a los obtenidos en este trabajo. Alternativamente, el programa de cálculo automático elaborado por Katterbach y col. (360) sobre la misma base que sirvió a Bates y Dangaard para el cálculo de sus tablas, permite calcular la integral radial I por un método seminumérico. El rango de validez de este método automático es, naturalmente, el de la aproximación de Coulomb: proporciona buenos resultados en sistemas con pocos electrones, y especialmente en aquellos que tienen un solo electrón por encima de capas cerradas, mientras que su aplicabilidad es dudosa en átomos complicados con capas no cerradas. Más adecuado para transiciones entre estados excitados (n_2 y n_2' mayores que el n de la última capa normalmente ocupada), conduce a peores resultados en transiciones resonantes.

Ampliando este programa, se han elaborado otros dos que permiten el cálculo directo de las probabilidades de transición y de las vidas medias de los niveles atómicos, empleando acoplamiento LS y jK, respectivamente, para el cálculo de la parte angular de la probabilidad de transición, mientras que la parte radial se calcula por la aproximación de Coulomb. Ambos programas pueden aplicarse a las transiciones resonantes, suponiéndose en este caso acoplamiento LS para el estado fundamental en el segundo.

Los datos necesarios para la utilización de los programas son, para ambos, los números cuánticos principales y orbitales del electrón óptico y los de momento angular total del átomo en los estados extremos de la transición, la carga del campo de Coulomb (estado de ionización más uno) y las energías de los niveles entre los que tiene lugar la transición, así como el número cuántico de momento angular orbital total del término progenitor (resultante de eliminar el electrón óptico) y el de spin total del átomo en el primero, y los de los momentos K de los niveles superior e inferior de la transición y el del momento angular total del término padre (obtenible como en el primero) en el segundo. Con estos datos, reunidos en una sola ficha en la forma que se expone en el Apéndice I, los programas calculan la probabilidad de transición correspondiente. Pueden también calcular las vidas medias de niveles si se dan los datos necesarios para el cálculo de probabilidades de todas las transiciones con ese nivel como extremo superior que estén permitidas por las correspondientes reglas de selección - si se añade como dato de cada una de ellas un parámetro de control que en

el primero no indica sino el comienzo, curso y fin de los grupos asociados a cada nivel superior, y en el segundo puede indicar, además, el tipo de transición resonante que, en su caso, se está introduciendo, condición además necesaria en este caso para el correcto cálculo de la probabilidad de transición. Los diversos valores y aplicación de este parámetro se reseñarán en el Apéndice I. En el primer programa las transiciones resonantes no reciben trato especial, por cuanto que en el potasio neutro, al que se aplica, con su electrón óptico bastante alejado de la nube electrónica de capas cerradas, la aproximación de Coulomb parece plausible incluso para la descripción del estado fundamental.

En su salida, ambos programas proporcionan un listado con la longitud de onda de cada transición, su descripción, el valor de la parte radial, en unidades atómicas, y la probabilidad total de la transición, en s^{-1} , junto a la vida media del nivel superior de las transiciones que para ello se han agrupado mediante los parámetros de control. Si alguno de los números cuánticos efectivos del electrón óptico en una transición verifica $n^* < 1 + 0.5$, aparece junto al valor de la parte radial la indicación "NA" (aproximación de Coulomb, no aplicable); y, si $1 + 0.5 \leq n^* < 1 + 1$, "NS" (aproximación dudosa).

La definición de las transiciones que deben componer el grupo completo de las permitidas con origen en un nivel y cuyas probabilidades de transición, por tanto, harán posible el cálculo de la vida media de este nivel se hace, como ya se ha apuntado, mediante la aplicación de las reglas de selección, que permiten desconsiderar en el cálculo las transiciones cuyas probabilidades deban ser, teóricamente, nulas. Estas reglas, desarrolladas para distintos esquemas de acoplamiento (363) son, para los dos de interés específico en este trabajo, las siguientes:

- Reglas comunes a LS y jK:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{excepto } 0 \rightarrow 0)$$

$$\Delta l_2 = \pm 1$$

- Reglas específicas para LS:

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

- Reglas específicas para jK:

$$\Delta K = 0, \pm 1 \quad (\text{excepto } 0 \rightarrow 0)$$

$$\Delta j_1 = 0$$

En ningún caso se han aplicado correcciones por los efectos relativistas sobre las probabilidades de transición, que, según se deduce de la extrapolación de los resultados de Younger y Weiss (374), parece que serían del orden del 1% para el potasio (375).

Por último, debe reseñarse el trabajo de Gounand, complementario en cierto modo del recogido en la sección 5.3 y Apéndice II, al calcular, así mismo mediante la aproximación de Coulomb, la parte radial de las probabilidades de transición entre estados excitados de los átomos alcalinos y las vidas medias radiativas de los correspondientes estados S, P, D y F con $10 \leq n \leq 28$ para sodio y rubidio (379,380).

5.3 RESULTADOS OBTENIDOS

En el Apéndice II se incluye la totalidad de las probabilidades de transición y vidas medias calculadas en este trabajo para los niveles con $n \leq 10$ caracterizados en la recopilación de Bashkin y Stoner (305), reuniéndose en las tablas VIII y IX tan solo los valores de las vidas medias del KI y KII, respectivamente, que se compararán en el capítulo siguiente con los valores experimentales obtenidos en este y otros trabajos y con otros cálculos teóricos usando diferentes modelos.

TABLA VIII

Vidas medias calculadas para los niveles del KI, en ns

L	J n	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1/2			47,0	90,1	166,6	283,6	449,6	673,5
1	1/2		26,9	118,7	289,0	548,9	916,3	1411,2	2054,1
	3/2		26,5	115,9	281,0	532,9	889,0	1368,3	1992,0
	3/2	39,0	281,0	584,3	766,1	971,0	1237,4	1573,3	1982,7
2	5/2	40,4	285,2	582,4	756,8	958,0	1219,9	1552,2	1956,3
3	5/2		58,8	108,9	181,7	281,7	415,2	589,8	798,1
	7/2		58,8	108,8	181,6	281,6	415,0	585,5	797,8
4	7/2			231,9	396,1				
	9/2			231,9	396,1				
5	9/2				605,7				
	11/2				605,7				

TABLA IX

Vidas medias calculadas para los niveles del KII, en ns

$(^2P_{1/2})\ n1'[K]_J$		$(^2P_{3/2})\ n1[K]_J$	
Nivel	τ, ns	Nivel	τ, ns
$4s' [1/2]_1$	1,8	$4s [3/2]_1$	1,8
$5s' [1/2]_0$	4,5	$5s [3/2]_1$	2,1
$5s' [1/2]_1$	2,5	$5s [3/2]_2$	4,8
$4p' [1/2]_0$	4,8	$4p [1/2]_0$	5,3
$4p' [1/2]_1$	7,6	$4p [1/2]_1$	10,4
$4p' [3/2]_1$	8,2	$4p [3/2]_1$	6,6
$4p' [3/2]_2$	8,5	$4p [3/2]_2$	6,0
$4d' [3/2]_1$	0,2	$4p [5/2]_2$	7,2
		$4p [5/2]_3$	7,8
		$3d [1/2]_1$	0,1
		$4d [1/2]_1$	0,6
		$4d [3/2]_2$	3,0
		$4d [5/2]_3$	3,4
		$4d [7/2]_2$	3,1

5.4 INTERACCION DE CONFIGURACIONES

Por una variedad de causas (355), que describen, en general, una situación real en que las premisas independentistas del modelo del campo central no se verifican, como sucede en los átomos de A, Cl, S y sus iones, - donde el error cometido en el cálculo de vidas medias debido a las simplificaciones conceptuales del método de Coulomb puede ser enorme (factor del orden de 30) (258), se hace necesario, en algunos casos, superar la rígida adscripción de los electrones de un átomo complejo a orbitales de tipo hidrogenoide, más o menos independientes, que caracteriza al modelo del campo central, poniendo así en entredicho la exactitud de la configuración, que tácitamente se maneja en ese modelo como un número cuántico más de los que definen un estado atómico. La aproximación que trata de superar la correspondencia unívoca entre electrones y orbitales hidrogenoides, permitiendo justificar fenómenos como las transiciones multielectrónicas (363), no es, sin embargo, de reciente aparición, habiéndose introducido ya en los cálculos de Hylleraas para el átomo de He (382-384), aplicando el método de variaciones a una función de onda construida como combinación lineal de un conjunto de base de funciones configuracionales coulombicas.

Las investigaciones teóricas de los efectos de correlación en el estado excitado fueron estimuladas en los primeros años 60 por las drásticas - discrepancias observadas entre experimentos avanzados en emisión (400,401) y los cálculos por el método de Hartree-Fock convencional, basado en el - concepto de partículas independientes, sin consideración suficiente de los efectos de correlación, y deben ya justificar resultados como los obtenidos en experimentos de demostración directa de la interacción de configuraciones (424).

Según Wiese (9), muchos datos teóricos de calidad, de los reseñados - en la detallada descripción de Hibbert (385) de los avances más recientes en los cálculos de probabilidades de transición atómicas se han obtenido - por el desarrollo y aplicación de técnicas teóricas que tienen en cuenta - las interacciones entre configuraciones. Para la consideración de estas interacciones se han desarrollado diferentes métodos (386-393), empleando todos ellos alguna forma de expansión multiconfiguracional de las funciones de onda, destacando entre los más conocidos, según ese autor (9), la apro-

ximación de superposición de configuraciones (SOC), programada por Hibbert en 1975 (394) para determinar los coeficientes de peso de las configuraciones como el vector propio de la matriz del hamiltoniano respecto al juego de funciones de onda configuracionales de base, el modelo de Hartree-Fock multiconfiguracional (MCHF) (395), consecuencia del desarrollo de las ideas de Fock sobre correlación (396) y programado por Fischer (397,398) - para evaluar las funciones radiales y coeficientes de peso de las configuraciones resolviendo numéricamente un juego de ecuaciones utilizando funciones hidrogenoides apantalladas como funciones de comienzo para un cálculo iterativo, el método de desarrollo de la carga nuclear y la teoría de la capa multielectrónica no cerrada (NCMET) (399). Análogamente, todos los métodos desarrollados en el incipiente área del cálculo de vidas medias radiativas de moléculas (402) son variantes de dos métodos generales, el más importante de los cuales es el método de interacción de configuraciones.

En todos estos métodos se observa una drástica mejora en los resultados al aumentar el número de términos (403), que a su vez debe aumentar con el tamaño del átomo (404), por lo que los desarrollos configuracionales se realizan a menudo ignorando las capas cerradas y considerando tan sólo la correlación en las capas abiertas, introduciendo, en todo caso, la contribución de las cerradas a través de su representación por un potencial modelo (405). La complejidad de los cálculos multiconfiguracionales en elementos de elevado número atómico, junto a su relativa necesidad para la descripción de algunos estados (ver sección 5.2) ha limitado, en la práctica, su aplicación a algunas transiciones importantes entre los estados excitados inferiores de átomos e iones ligeros (con unos dieciocho electrones como máximo), incluyendo muchas transiciones sin cambio en el número cuántico principal (9,403).

Por último, debe dejarse bien claro que, si bien los métodos y programas de cálculo de estructuras y probabilidades de transición atómicas constituyen útiles herramientas para el conocimiento, su empleo, a través de la elección de datos y evaluación de resultados, continúa siendo un arte dependiente del buen criterio del investigador, y de ningún modo una técnica regulable por una rígida normativa de aplicación universal.

5.5 PRECISION DE LOS CALCULOS

Aunque la relación usual entre los resultados teóricos y los experimentales es la de que estos últimos, con sus límites de error, sirven de patrón para el examen de la calidad de los primeros, la situación inversa, cuando la precisa determinación de los límites de error del cálculo lo permite, es de un valor inestimable en el análisis de la calidad de los, a menudo dispersos, valores experimentales comunicados.

Esto último es ya posible, desde el desarrollo por Weinhold (406) en 1970 de un esquema para el establecimiento de límites de error rigurosos, superior e inferior, para los datos teóricos, más tarde aplicado (407,409) a algunas transiciones de las secuencias isoelectrónicas del He, Li y Be, con interesantes resultados en su comparación con los resultados experimentales (9).

Sin embargo, la aplicación de este esquema se fundamenta en la precisión de las funciones de onda de los estados extremos de la transición, - que disminuye drásticamente al aumentar la complejidad del átomo, lo que - impide obtener en estos casos límites de error razonablemente estrechos para las probabilidades de transición calculadas, no obstante lo cual el esquema de Weinhold se mantiene como una técnica prometedora de determinación de intervalos de confianza cuando la precisión en el cálculo de las - funciones de onda permita su razonable aplicación.

165

CAPITULO 6

DISCUSION

6.1 METODO DE MEDIDA

En las medidas objeto de este trabajo se ha empleado un procedimiento conceptual y operativamente sencillo, cuya discusión amplia ya se realizó en la sección 1.3 de esta Memoria, y que se puede considerar caracterizado por su elevada sensibilidad y precisión temporal.

Es especialmente adecuado para elementos ligeros, de espectro sencillo, y para la medida de vidas medias en el rango del nanosegundo al microsegundo, condiciones ambas que reúnen el potasio ($Z=19$) y las vidas medias de sus niveles inferiores y de los del ión K^+ .

Destaca en él su versatilidad, permitiendo excitar niveles ópticamente prohibidos, y proporciona vidas medias absolutas.

Sus principales limitaciones son las cascadas, que impiden utilizar - la excitación por electrones de alta energía que redundaría en un notable aumento de intensidad y, por tanto, de precisión, pero también de su número y complejidad, y que tampoco pueden evitarse aquí por excitación umbral por la incompatibilidad de los cátodos de óxidos con los metales alcalinos y la mezcla de líneas, ya que la resolución espectral está limitada por - las débiles intensidades luminosas que se obtienen a las bajas presiones - de gas necesarias para evitar o hacer controlables la desexcitación colisional y el atrapamiento resonante.

6.2 METODO DE CALCULO

Los metales alcalinos son, con toda seguridad, los sistemas mejor descritos por la aproximación de Coulomb, cuyos principios se han expuesto en la sección 5.2, incluso en sus estados fundamentales, debido a su peculiar configuración electrónica, discutida en la sección 1.7. En el ión, la situación es diferente, debido a su configuración fundamental de capas cerradas, y deben esperarse mejores resultados para los niveles más elevados - que para los inferiores. Los esquemas de acoplamiento que mejor describen la interacción de momentos angulares en sendos sistemas son el LS para todos los niveles del átomo de potasio, cuya estructura electrónica tiene un solo electrón fuera de capas cerradas, y para el estado fundamental del ión, cuya configuración electrónica es la del gas noble argon, y el jK para los estados excitados de esta última especie, caracterizados por la existencia de una capa con un hueco y un electrón en un nivel superior, situación a la que se ajusta perfectamente este modelo de acoplamiento, como se apuntó en la sección 5.1.

El método de Coulomb pierde validez cuando el electrón óptico se aloja en una órbita muy penetrante o profunda, en que se potencian los efectos de correlación, denunciándose esta circunstancia en los listados recogidos en el Apéndice II por las indicaciones "NS" y "NA" que acompañan a las probabilidades de transición calculadas entre niveles alguno de los cuales se aleja excesivamente del modelo del campo central (sección 5.2).

Los valores de vidas medias obtenidos en la sección 5.3 aún merecen, sin embargo, una puntualización: han sido obtenidos para la emisión espontánea, despreciando las transiciones inducidas provocadas por la radiación térmica ambiental en los niveles más altos, que se ha demostrado responsable de la tradicional disparidad entre las vidas medias experimentales y calculadas de estos niveles (425). El efecto de estas transiciones inducidas será considerado en la sección 6.3 como una corrección para $T \neq OK$ de los valores obtenidos en la sección 5.3 para el KI a $T = OK$, mientras que su efecto debe ser despreciable en el KII, habida cuenta de la separación de sus niveles y de que la sección eficaz de transferencia entre dos estados es, en principio, inversamente proporcional a la diferencia de energía que los separa (441), como se verifica en el Apéndice III.

6.3 RESULTADOS EN EL POTASIO NEUTRO

En el presente trabajo se han medido las vidas medias de un total de 11 niveles energéticos del átomo de potasio, siendo ésta su primera determinación por el método de coincidencias diferidas. De ellos, cuatro corresponden a niveles S, con una sola medida precedente conocida, por efecto - Hanle de cascadas tras excitación a niveles P superiores (76) o por excitación selectiva y secuencial con dos láseres (39), dos a niveles P, con medidas precedentes por métodos de desplazamiento de fase (426), ancho natural de línea (427) y cruzamiento de niveles (94,95,74), y cinco a niveles D, una de ellas realizada por primera vez y las otras cuatro con otra única medida precedente, por excitación selectiva y secuencial con dos láseres (39).

Asimismo, se han calculado las probabilidades de transición de todas las que tienen como nivel superior a alguno con número cuántico principal igual o inferior a 10 y energía conocida (Apéndice II), así como las vidas medias de estos niveles, por el método comentado en la sección anterior. - Los cálculos de estas vidas medias tienen precedente, por el método de Bates y Damgaard (381,428) en 21 niveles y por el método de Hartree-Fock con intercambio en un solo nivel, siendo 40 los niveles cuyas vidas medias se calculan por primera vez en este trabajo. Como complemento de estos cálculos se ha elaborado un programa, escrito en POWER BASIC para el ordenador TM990/10 de Texas Instruments Inc., que redetermina las vidas medias a partir de las probabilidades de transición teniendo en cuenta el importantísimo efecto de las transiciones inducidas por la radiación térmica a $T \neq 0K$, cuya drástica influencia ya a temperatura ambiente sobre las vidas medias de los niveles altos es similar a la del efecto de mezcla colisional por la presencia de un gas extraño (concretamente, para el nivel 18S del Na, - como la influencia de 10^{-2} torr de A) (425). Los resultados, parciales y - finales, de su aplicación se presentan en el Apéndice III de esta Memoria. Esta corrección ha sido realizada antes de este trabajo para 9 niveles (39) de los aquí estudiados, aunque a una temperatura diferente (82 C), presentándose aquí para los 56 niveles considerados a $T = 200$ C.

En la tabla X se reúnen todos los valores previos, medidos y calculados, conocidos para las vidas medias de los niveles S, con el año de su publicación, junto a los valores obtenidos en este trabajo. En su compara-

TABLA X

Nivel	Vidas medias experimentales				Vidas medias calculadas					
	Otros autores		Este trabajo,		Otros autores		Este trabajo,			
	τ (ns)	Pub.	Ref.	τ (ns)	τ (ns)	Pub.	Ref.	τ = OK	τ = 473K	
5S _{1/2}					46,7	1961	381	47,0	47,0	
6S _{1/2}	68 ± 9	1976	76	92 ± 13	90,9 88	1961 1968	381 429	90,1	89,8	
7S _{1/2}	165 ± 12	1979	39	170 ± 32	160	1977	428	166,6	161,7	
8S _{1/2}	260 ± 14	1979	39	277 ± 39	269	1977	428	283,6	258,5	
9S _{1/2}	441 ± 18	1979	39	310 ± 25	423	1977	428	449,6	380,8	
10S _{1/2}	600 ± 130	1979	39		628	1977	428	673,5	532,0	

ción debe tenerse en cuenta que el valor experimental de $\tau(6S_{1/2})$ obtenido por Pulos y col. (76) mediante el efecto Hanle de cascada, tras excitación a niveles P superiores, lo ha sido a 130°C (403K), mientras que las medidas de Gallagher y col. (39), tras excitación secuencial con dos láseres, han sido obtenidas entre 80 y 125°C (353-398K), y que ninguno de los cálculos teóricos precedentes tiene en cuenta el efecto de las transiciones inducidas por la radiación térmica ambiental, por lo que deben considerarse correspondientes a T = 0K. Puede observarse el acuerdo razonable de los valores experimentales obtenidos en este trabajo con los predichos por la teoría del campo central, así como con los medidos por otros autores - por procedimientos más directos, a pesar del grave inconveniente que en la medida de estos niveles ha supuesto la baja intensidad en el sistema utilizado de las líneas correspondientes a las transiciones $7S_{1/2} \rightarrow 4P_{3/2}$, $8S_{1/2} \rightarrow 4P_{1/2}$ y $9S_{1/2} \rightarrow 4P_{1/2}$, empleadas en el seguimiento de la población de los correspondientes niveles superiores. Considérese que, por ejemplo, la vida media aquí comunicada para el nivel $9S_{1/2}$, que es la que más se aleja de las medidas previas y cálculos correspondientes, se ha obtenido a partir de unas medidas que han oscilado entre 11 y 26 horas distribuidas en 2 a 3 sesiones. A su vez, el valor comunicado para $\tau(6S_{1/2})$ ha sido obtenido indirectamente como componente negativa de cascada del nivel -5P, del mismo modo que $\tau(7S_{1/2})$ procede de la consideración del valor medido directamente y del obtenido indirectamente de una cascada del nivel -6P, como se comentará al considerar estos niveles.

Las vidas medias de los niveles resonantes, nP, inferiores, han sido profusamente medidas con anterioridad a este trabajo, por diversos métodos entre los que destacan el efecto Hanle (430,77,94,95,74,78) y el desplazamiento de fase (54,426), entre otros (431,427,183), a temperaturas muy diversas y no siempre reseñadas en los trabajos originales. Teniendo en cuenta los efectos de autoabsorción (sección 1.5), posibles en general para $p \gtrsim 10^{-5}$ torr, son mucho más importantes en transiciones resonantes, donde se observan ya desde $p \gtrsim 10^{-9}$ torr, habiéndose observado en los niveles 4^2P y $4^2P_{3/2}$ del potasio a densidades del vapor superiores a 10^{10} át/cm³, correspondientes, aproximadamente, a la temperatura ambiente (183), en las experiencias objeto de este trabajo se han realizado medidas a diferentes temperaturas comprendidas entre 100 y 205°C en investigación de la misma, sin que se haya podido, sin embargo, verificar la ley de Milne (432), según la

cual la vida media de un nivel sometido a autoabsorción debe aumentar linealmente con la presión del vapor a valores bajos de ésta, con una pendiente proporcional a la sección eficaz de absorción del fotón para la transición correspondiente. Lo ha impedido el complicado esquema de cascadas a que parecen responder las curvas de desexcitación correspondientes a los niveles 5P y 6P en este poco selectivo método de excitación, aunque aún haya sido posible apreciar cierta correlación entre la vida media del nivel 5P y la presión del vapor. La variación de la duración de los impulsos de excitación, de la energía de los electrones de bombardeo y de la anchura de los canales en el AMC han proporcionado una numerosa colección de medidas de los niveles 5P y 6P que han conducido a la conclusión de que el esquema de transiciones en que se insertan los de su despoblación es el que se refleja en la fig. 71, tras la población de los niveles P superiores, pudiendo considerarse las mejores medidas las realizadas por bombardeo con electrones de 3,5 eV de energía media de un vapor de K a 180-200°C, siendo la duración de los impulsos excitadores de 350 ns y el rango del AMC de 2 μ s (7,7 ns/canal).

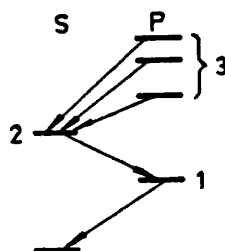


Fig. 71

La hipótesis recogida en la fig. 71, similar a la técnica empleada por Gallagher (434) en la medida de la vida media del nivel 6P del sodio con la secuencia de cascadas $6D \rightarrow 6P \rightarrow 6S \rightarrow 3P$, encontrando una autoabsorción muy escasa de la transición resonante inferior y nula de las superiores, se encuentra, además, reforzada por tres justificaciones: los elevados valores de las probabilidades de transición hasta los niveles 5P y 6P desde los 6S ($\tau=90,1$ ns) y 7S ($\tau=166,6$ ns), respectivamente, que son, en el segundo, la mayor de las correspondientes a todas las transiciones con el 6P como nivel inferior, seguida de la que tiene su origen en el nivel $5D_{5/2}$ ($\tau=582,4$ ns), y en el primero, la segunda en magnitud tan sólo precedida muy de cerca por la correspondiente a la transición con origen en el nivel $4D_{5/2}$ ($\tau=285,2$ ns), como puede verificarse con las tablas del Apéndice II, los valores plausibles de $\tau(6S)$ y $\tau(7S)$ que se obtienen del análisis de las curvas de despoblación de 5P y 6P, respectivamente, a la sazón 92^{+13} y 138^{+2} ns, y la reconstrucción que de la forma de estas curvas resulta al substituir,

en la expresión de $N_1(t)$ para $t > t_0$ (433), $\tau_1=150$ ns (vida media aproximada del nivel 5P), $\tau_2=90$ ns (idem del nivel 6S), $\tau_3=300$ ns (idem del 6P), $A_{21}=4,72 \cdot 10^6$ s⁻¹ y $A_{32}=2,07 \cdot 10^6$ s⁻¹ (según los cálculos del Apéndice II), y $\sigma_1=102,2 \cdot 10^{-18}$ cm², $\sigma_2=14,3 \cdot 10^{-18}$ cm² y $\sigma_3=17,4 \cdot 10^{-18}$ cm² (por interpolación en las funciones de excitación directa obtenidas por Phelps y col. (120)). Esta expresión, al suprimir los parámetros colisionales queda, - adaptada al caso que se trata, de la forma:

$$\begin{aligned}
 N_1(t) = N \cdot i \left\{ \left[\sigma_1 - \frac{A_{21} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_3} \right) \sigma_2}{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_3} \right)} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{A_{21} A_{32} \sigma_3}{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_3} \right)} \right] \frac{1 - e^{-t_0/\tau_1}}{1/\tau_1} e^{-(t-t_0)/\tau_1} + \right. \\
 \left. + \left[\frac{A_{21} \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_3} \right) \sigma_2}{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_3} \right)} - \frac{A_{21} A_{32} \sigma_3}{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_3} \right)} \right] \frac{1 - e^{-t_0/\tau_2}}{1/\tau_2} e^{-(t-t_0)/\tau_2} \right. \\
 \left. + \frac{A_{21} A_{32} \sigma_3}{\left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_3} \right) \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_3} \right)} \frac{1 - e^{-t_0/\tau_3}}{1/\tau_3} e^{-(t-t_0)/\tau_3} \right\} = \\
 = (14344,6 \cdot e^{-t/150} - 908,0 \cdot e^{-t/90} + 1363,4 \cdot e^{-t/300}) \cdot 10^{-18} \cdot N \cdot i \quad [61]
 \end{aligned}$$

donde se puede advertir el carácter negativo de la cascada procedente del nivel 6S, como se considera en el análisis de las curvas experimentales sobre la hipótesis de la figura 71. En la figura 72 se recoge la función $(N_1(t)/N \cdot i) 10^{18}$ (de [61]) y en la 73 la misma función ahora con las amplitudes de las tres exponenciales substituídas por los valores que proporcionan una forma más similar a la de las curvas experimentales.

- 15 -

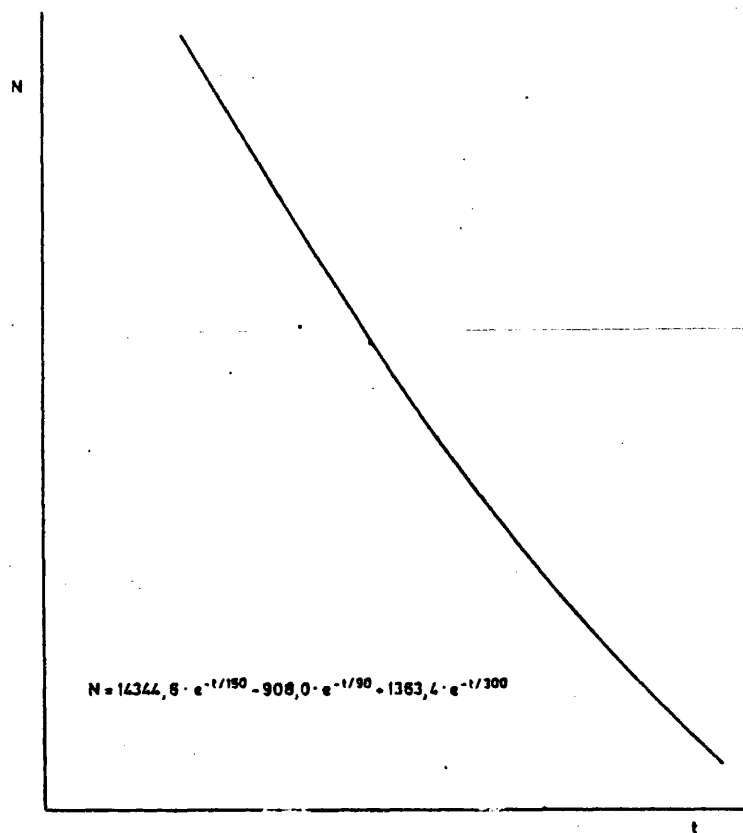


Fig. 72

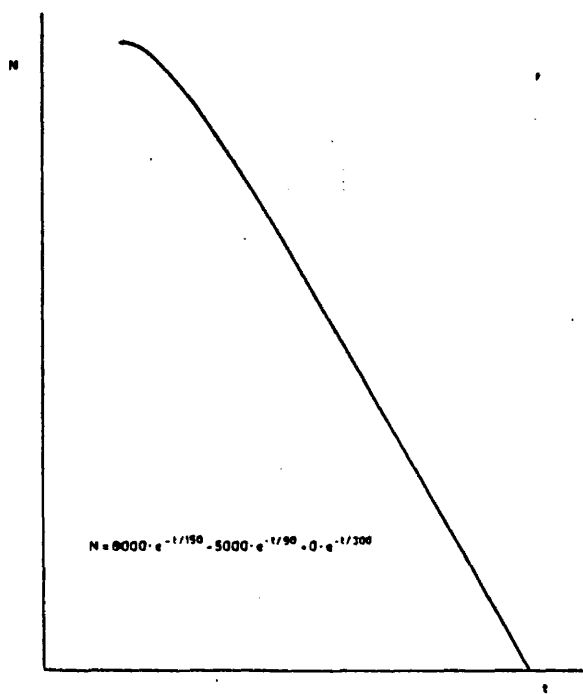


FIG. 73

En la tabla XI se recogen los valores experimentales y calculados obtenidos en este trabajo para los niveles P, junto a los valores comunicados por otros autores. Los cálculos de Heavens (381) han sido realizados por la aproximación del campo central de Bates y Damgaard, y el de Biémont (375) por un método de Hartree-Fock con intercambio, en ambos casos sin tener en cuenta las transiciones inducidas por la radiación térmica.

En la tabla XII se han reunido las vidas medias de los niveles D obtenidas por coincidencias diferidas para los niveles 3D (435) y por excitación selectiva con dos láseres (39) para los demás y las calculadas por Heavens (381) y por Lindgard (428) por el método de Bates Damgaard, únicos precedentes conocidos, con los valores medidos y calculados en este trabajo.

Puede observarse que los valores experimentales obtenidos por un procedimiento de excitación tan intensa y selectiva como el de Gallagher (39) se encuentran entre los valores calculados con las tablas de Bates-Damgaard y con el más elaborado programa utilizado aquí, en ambos casos por la aproximación del campo central coulombico, que parece muy adecuado para la descripción de los átomos de los metales alcalinos con su electrón de valencia en un orbital d, bastante hidrogenoide.

Los valores experimentales medidos en este trabajo, aparecen, sin embargo, notablemente inferiores a los calculados. Ello no es sorprendente si se considera que, con un método de excitación tan poco intenso y selectivo como el empleado, los efectos de mezcla colisional (sección 1.4) con los niveles energéticos más próximos, apuntado por primera vez por Deech y col. (45) para justificar la despoblación observada a presiones comprendidas entre 10^{-6} y 10^{-5} torr en ausencia de gas extraño, por colisiones entre átomos excitados y en el estado fundamental, con el efecto contrario sobre la vida media de los estados al de alargamiento comúnmente observado cuando la transferencia de momento tiene lugar a través de átomos extraños (normalmente, de gases inertes a presiones mayores) (195,183,436), y formalmente establecido por Pendrill (219) dan lugar a una curva de despoblación que corresponde realmente a la mezcla del nivel cuya desexcitación se sintoniza con el nivel energéticamente más próximo o, incluso, con los dos más próximos en los niveles más altos.

TABLA XI

Nivel	Vidas medias experimentales				Vidas medias calculadas			
	Otros autores		Este trabajo,		Otros autores		Este trabajo, τ (ns)	
	τ (ns)	Pub.	Ref.	τ (ns)	τ (ns)	Pub.	Ref.	τ (ns) $T = 473K$
4P	25,9 \pm 0,8	1962	431					
4P _{1/2}	27,1 \pm 0,9	1951	430		27,1	1961	381	26,9
	27,8 \pm 0,5	1966	54					
	27,8 \pm 0,8	1969	183					
	27,3 \pm 0,3	1975	77					
4P _{3/2}	27,1 \pm 0,9	1951	430		26,9	1961	381	26,5
	27,8 \pm 0,5	1966	54					
	26,0 \pm 0,5	1968	94					
	28 \pm 2	1969	95					
	27,6 \pm 0,8	1969	183					
5P	379 \pm 4	1936	426	213 \pm 7	160	1976	375	
	>150	1957	427					
5P _{1/2}					123	1961	381	118,7
5P _{3/2}	140 \pm 8	1968	94		120	1961	381	115,9
	120 \pm 4	1969	95					
	133 \pm 3	1971	74					

TABLA XI (continuación)

Nivel	Vidas medias experimentales			Vidas medias calculadas				
	Otros autores		Este trabajo, τ (ns)	Otros autores		Este trabajo, τ (ns)	$T = OK$	$T = 473K$
	τ (ns)	Pub. Ref.		τ (ns)	Pub. Ref.			
6P	850 \pm 9	1936 426	353 \pm 43					
6P _{1/2}				298	1961 381	289,0	281,7	
6P _{3/2}	310 \pm 15	1971 74		300	1961 381	281,0	274,7	
7P _{1/2}						548,9	479,3	
7P _{3/2}						532,9	474,4	
8P _{1/2}						916,3	688,6	
8P _{3/2}						889,0	696,1	
9P _{1/2}						1411,2	920,8	
9P _{3/2}						1368,3	948,1	
10P _{1/2}						2054,1	1224,1	
10P _{3/2}						1992,0	1282,3	

TABLA XII

Nivel	Vidas medias experimentales				Vidas medias calculadas			
	Otros autores		Este trabajo,		Otros autores		Este trabajo, ζ (ns)	
	τ (ns)	Pub.	Ref.	ζ (ns)	ζ (ns)	Pub.	Ref.	$T = OK$ $T = 473K$
$3D_{3/2}$	42 ± 3	1978	435		40,0	1961	381	39,8 39,8
$3D_{5/2}$	42 ± 3	1978	435		40,8	1961	381	40,4 40,4
$4D_{3/2}$					283	1961	381	281,0 279,3
$4D_{5/2}$					286	1961	381	285,2 283,4
$5D$	610 ± 90	1979	39	345 ± 8	720	1977	428	
$5D_{3/2}$								584,3 554,3
$5D_{5/2}$								582,4 551,9
$6D$	890 ± 60	1979	39	579 ± 83	1066	1977	428	
$6D_{3/2}$								766,1 677,9
$6D_{5/2}$								756,8 669,3

TABLA XII (continuación)

Nivel	Vidas medias experimentales				Vidas medias calculadas			
	Otros autores		Este trabajo,		Otros autores		Este trabajo, \bar{c} (ns)	
	\bar{c} (ns)	Pub.	Ref.	\bar{c} (ns)	\bar{c} (ns)	Pub.	Ref.	\bar{c} (ns)
7D	1210 \pm 100	1979	39	603 \pm 30	1416	1977	428	
7D _{3/2}							971,0	807,5
7D _{5/2}							958,0	797,5
8D	1590 \pm 130	1979	39	477 \pm 58	1844	1977	428	
8D _{3/2}							1237,4	979,0
8D _{5/2}							1219,9	968,4
9D	2040 \pm 300	1979	39		2332	1977	428	
9D _{3/2}							1573,3	1233,8
9D _{5/2}							1552,2	1223,6
10D								
10D _{3/2}							1982,7	1688,4
10D _{5/2}							1956,3	1684,3

247

A fin de ilustrar las consecuencias sobre las vidas medias de los diferentes niveles D del KI de esta mezcla colisional, en la tabla XIII se muestra la vida media aproximada de cada uno de ellos calculada en este trabajo (para T=OK) junto a los valores que cabría obtener a la presión de vapor de potasio empleada ($7,8 \cdot 10^{-2}$ torr) de su mezcla con el nivel más próximo, aplicando el formalismo de Pendrill (219), y con los dos niveles más próximos, adaptando este formalismo al sistema de ecuaciones de velocidad de población:

$$\frac{dN_1}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau_1} + \gamma_{12} + \gamma_{13} \right) N_1 + \gamma_{21} N_2 + \gamma_{31} N_3$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \gamma_{12} N_1 - \left(\frac{1}{\tau_2} + \gamma_{21} + \gamma_{23} \right) N_2 + \gamma_{32} N_3$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \gamma_{13} N_1 + \gamma_{23} N_2 - \left(\frac{1}{\tau_3} + \gamma_{31} + \gamma_{32} \right) N_3, \quad [62]$$

además de los valores experimentales obtenidos, repitiéndose la presenta-

TABLA XIII

n	$\tau_c(ns)^*$			
	nD	nD, (n+2)S	Experimental	nD, (n+2)S, nF
5	583	412	345 ± 8	165
6	760	594	579 ± 83	268
7	965	810	603 ± 30	403
8	1129	1080	477 ± 58	580

* Calculadas, a T = OK. Experimental, a T = 473K

ción en la tabla XIV con las vidas medias calculadas a T = 473K teniendo en cuenta las transiciones inducidas por la radiación térmica. De la observación de esta tabla resulta aparente el predominio de la mezcla con el ni

vel más próximo y la posibilidad de mezcla asimismo con el segundo nivel - en proximidad.

TABLA XIV

n	τ (ns) *			
	nD	nD, (n+2)S	Experimental	nD, (n+2)S, nF
5	553	394	345 \pm 8	162
6	673	531	579 \pm 83	258
7	802	677	603 \pm 30	380
8	973	855	477 \pm 58	533

* Calculadas y experimental, a T = 473K

La obtención de las vidas medias experimentales a diferentes temperaturas (diferentes densidades del vapor) y su extrapolación a densidad del vapor nula (2,9) permitiría verificar la plausible hipótesis que se acaba de formular en convergencia con Pendrill (219), obviando los efectos colisionales, pero ello no ha sido posible con el sistema experimental empleado, con el que los tiempos, número de sesiones y relaciones señal:fondo medios con que se han obtenido las curvas de los diferentes niveles D han sido los que se muestran en la tabla XV, evidenciándose la debilidad de la -

TABLA XV

Nivel	\bar{t} (min)	n ^o ses.	señal:fondo
5D	1200	3	0,14
6D	731	2	0,15
7D	865	2	0,22
8D	830	2	0,16
10D	1525	4	0,11

señal fluorescente, que sería prácticamente imperceptible si se bajara la presión del vapor atómico.

De las vidas medias de los niveles F, G y H no se conoce ninguna medida experimental, ni tampoco precedente de las calculadas en este trabajo, que se pueden encontrar en la tabla VIII para $T=0K$ y en el Apéndice III para $T=473K$, considerándose ociosa su repetición en la presente sección. Desde luego, debe considerarse una vez más la excelente aplicabilidad de la aproximación de Coulomb a estados excitados de momento angular grande en los metales alcalinos, debido al carácter hidrogenoide creciente con el momento angular de los correspondientes orbitales del electrón de valencia.

En la figura 74 se han representado los valores de las vidas medias calculados en este trabajo para los niveles S, P y D frente a sus correspondientes números cuánticos principales efectivos, en representación logarítmica, pudiéndose observar que el exponente α en la función $\tau_n = K(n^*)^\alpha$ es de 2'77 y 3'08, respectivamente, para los niveles S y P, valores próximos al de $\alpha=3$ comunicado por Gallagher para los niveles S, P y D del sodio (434), mientras que, para los niveles D calculados aquí, que no se ajustan bien a esta función, el valor medio de este parámetro sería, no obstante similar. También para los valores calculados para los niveles F y G, representados en la figura 75, el exponente α tiene valores muy próximos a 3: 2'81 para los primeros y 3'21 para los segundos, ampliando así el rango de validez de la función $\tau_n = K(n^*)^3$, que afirma la analogía formal con el hidrógeno (434).

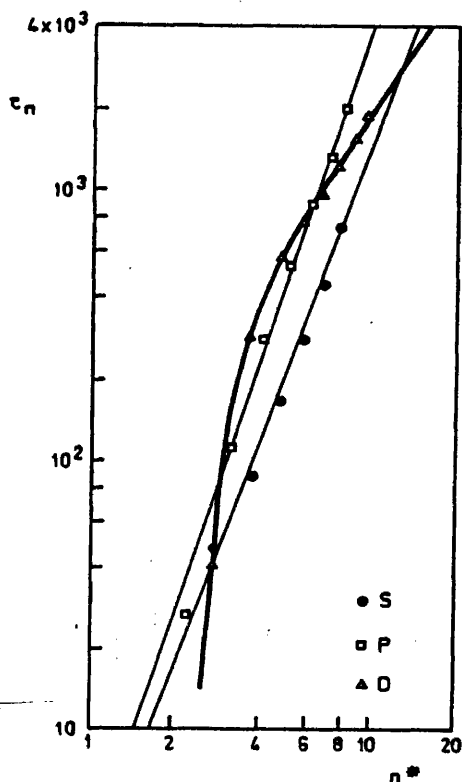


Fig. 74

En la fig. 76 se recogen, por último, los valores de las vidas medias obtenidas experimentalmente para los niveles S. Si se consideran los cuatro ni-

veles medidos ($n=6-9$), el exponente en la función $\tau_n = K(n^*)^\alpha$ adopta el valor $\alpha=2'14$, mientras que, si se desestima el cuarto, que es el obtenido en peores condiciones, la función se ajusta mucho mejor y α vale $2'63$, mucho más próximo al comportamiento hidrogenoide. Esta notable mejora en el ajuste al desconsiderar el valor más cuestionable indica el error con que puede esperarse haber obtenido éste, que sería del orden del 30%.

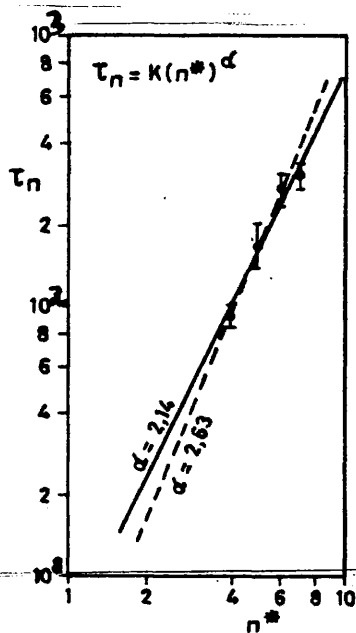


Fig. 76

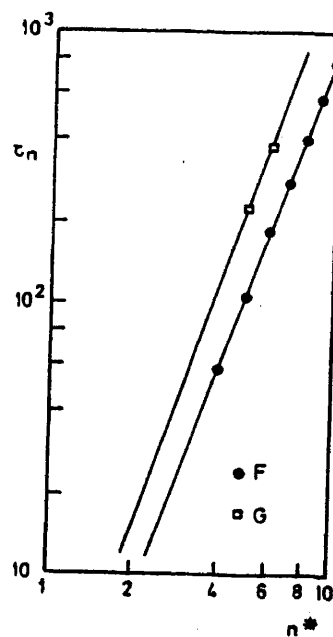


Fig. 75

6.4 RESULTADOS EN EL POTASIO IONIZADO

Las vidas medias de la mayoría de los pocos niveles conocidos del KII han sido repetidamente medidas (438,439,70,71,72), pero indefectiblemente por el método de haces iónicos (440), siendo este trabajo el primero en presentar la medida de 10 de estos niveles por una técnica diferente, la de coincidencias diferidas.

Este es, asimismo, el primer trabajo conocido en que se presenta el cálculo de probabilidades de transición y vidas medias en el KII, habiéndose realizado éste (secciones 5.2 y 6.2 y Apéndices I y II) para todas las probabilidades de transición (Apéndice II) no nulas según las reglas de selección (sección 5.2) entre los niveles conocidos (figura 38).

En la tabla XVI se reúnen los valores de nueve de las diez vidas medias determinadas experimentalmente en este trabajo con los valores medidos por otros autores y con los valores calculados aquí. Todas las medidas han sido realizadas por bombardeo con electrones de 100 eV, aproximadamente, de energía, en impulsos de unos 350 ns de duración, sobre un vapor de potasio a 200 C de temperatura, empleando generalmente una calibración de 5'5 ns/canal en el AMC, con la que se aprecian mejor las componentes de cascada en las curvas de despoblación, y, algunas veces, 1'2 ns/canal, para apreciar mejor las caídas más rápidas. Las componentes de cascada de vida media del orden de los 40 ns que se observaron en la sección 4.3 deben corresponder a la población indirecta del nivel cuya desexcitación se observa por transiciones procedentes de niveles muy altos, de energía aún indeterminada, habida cuenta de la considerable energía de los electrones excitadores, que tiene por objeto la formación de una elevada proporción de iones K^+ . Estas cascadas de vida media larga son similares a las observadas por Berry y col. (70) en algunas de sus medidas. Como se adelantó en la sección 6.2 y se verifica en el Apéndice III, la radiación térmica no ejerce efecto apreciable sobre las transiciones electrónicas en el sistema K^+ , por lo que los valores experimentales a $T=200$ C pueden ser directamente comparados con los valores calculados a $T=0K$.

En la tabla XVI se puede observar un acuerdo razonable entre las medidas más recientes por haces iónicos (72) y los valores calculados con la aproximación de Coulomb para los niveles caracterizados por $l_2=1$, mientras que el acuerdo de estos valores con los obtenidos experimentalmente en es-

TABLA XVI

Nivel	τ (ns) experimentales					τ (ns) calc.
	Ref.71	Ref.70	Ref.439	Ref.72	Este trabajo	
$4s'(1/2)_1$						1,8
$5s'(1/2)_0$			$2,7^{+0,4}$			4,5
$5s'(1/2)_1$		$3,2^{+0,5}$				2,5
$4s(3/2)_1$						1,8
$5s(3/2)_1$			$2,7^{+0,4}$			2,1
$5s(3/2)_2$		$3,1^{+0,1}$	$3,9^{+0,4}$	$2,8^{+0,5}$		4,8
$4p'(1/2)_0$	$4,5^{+0,3}$	$4,5^{+0,3}$	$4,4^{+0,3}$		8^{+2}	4,8
$4p'(1/2)_1$	$5,4^{+0,5}$	$5,4^{+0,5}$	$9,0^{+0,5}$	$7,3^{+1,3}$	13^{+3}	7,5
$4p'(3/2)_1$	$10,3^{+0,6}$	$10,3^{+0,6}$	$9,1^{+0,5}$	$9,6^{+1,7}$	8^{+2}	8,2
$4p'(3/2)_2$	$8,0^{+0,4}$	$8,0^{+0,4}$	$8,8^{+0,5}$	$8,0^{+1,4}$	9^{+2}	8,5
$4p(1/2)_0$			$7,0^{+0,7}$	$6,2^{+1,1}$		5,3
$4p(1/2)_1$	$9,5^{+0,7}$	$9,5^{+0,7}$	$10,8^{+0,5}$		7^{+2}	10,4
$4p(3/2)_1$	$8,8^{+0,5}$	$8,8^{+0,5}$	$8,8^{+0,6}$	$7,3^{+1,3}$	9^{+1}	6,6
$4p(3/2)_2$	$8,3^{+0,6}$	$8,3^{+0,6}$	$9,3^{+0,5}$	$8,4^{+1,5}$	10^{+4}	6,0
$4p(5/2)_2$	$10,0^{+0,6}$	$10,0^{+0,6}$	$8,9^{+0,5}$	$7,8^{+1,4}$	15^{+2}	7,2
$4p(5/2)_3$	$8,1^{+0,6}$	$8,1^{+0,6}$	$9,2^{+0,4}$		9^{+1}	7,8
$4d'(3/2)_1$						0,2
$4d'()_2$			$3,0^{+0,4}$			
$3d(1/2)_1$						0,1
$4d(1/2)_1$			$2,9^{+0,3}$			0,6
$4d(3/2)_2$		$4,3^{+0,6}$	$3,2^{+0,4}$			3,0
$4d(5/2)_2$		$3,1^{+0,2}$	$3,5^{+0,4}$			
$4d(5/2)_3$						3,4
$4d(7/2)_3$			$3,4^{+0,3}$			3,1

te trabajo depende notablemente de la intensidad de la línea espectral empleada para la medida (fig. 40), desde las líneas más intensas, como las - empleadas para la medida de las vidas medias de los niveles $4p'(3/2)_2$ y $4p(5/2)_3$ (4309 y 4186 Å, respectivamente) hasta las más débiles, como las de 4094 y 4001 Å, empleadas en la medida de las vidas medias de los niveles $5s(3/2)_2$ y $4p'(1/2)_1$, respectivamente. Para la vida media del nivel $5s(3/2)_2$, medida con la línea menos intensa de las aquí utilizadas (ver figura 40 y sección 6.5), resulta un valor de 15^{+2}_{-2} ns, anormalmente alto y - que podría muy bien ser debido a la influencia de las cascadas desde niveles que, por la elevada intensidad de las transiciones que tienen en ellos su origen, se manifiestan muy poblados en la excitación por electrones del A (442), como sucede aquí con los niveles de número cuántico principal inferior en una unidad. Esta hipótesis se encuentra apoyada por los valores relativos de las vidas medias de los niveles del K^+ y del A, que son de - 48,6 ns (valor calculado) y de 154^{+12}_{-12} ns (valor experimental), respectivamente, para los niveles $5s(3/2)_2$ y $5p(5/2)_3$ del A (442), y, si se compara el primero de estos valores con el correspondiente del K^+ (4,8 ns, valor - calculado), los de esta especie parecen ser menores en un orden de magnitud.

De ello se puede deducir la conveniencia del modelo del campo central para la descripción del sistema $(K^+)^*$, a pesar de su capa electrónica no - cerrada bajo el electrón de valencia, y la necesidad de disponer de fuentes luminosas más intensas si se desea mejorar la calidad de las medidas - realizadas por el método empleado en esta Memoria, aunque siempre será difícil igualar las densidades de excitación de los haces iónicos producida por su colisión con la hoja de carbono.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Einstein, Verhandl. Deut. Physik Ges. [2], 18, 318 (1916)
2. O. Stern y M. Volmer, Phys. Z., 20, 183 (1919)
3. E.W. Samson, Phys. Rev. 40, 940 (1932)
4. D.E. Shemansky y A.L. Broadfoot, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 11, 1401 (1971)
5. T. Garz, M. Kock, J. Richter, B. Baschek, H. Holweger y A. Unsöld, Nature, 223, 1254 (1969)
6. J.E. Ross y L.H. Aller, Science, 191, 1223 (1976)
7. A.H. Gabriel y C. Jordan, Case Studies in Atomic Collision Physics 2, pp. 211-291, North Holland, Amsterdam (1971)
8. R.W. Nicholls, Ann. Geophys., 20, 144 (1964)
9. W.L. Wiese, Progress in Atomic Spectroscopy B, pp. 1101-1155, Plenum Pub. Co., New York (1979)
10. W.L. Wiese y S.M. Younger, Beam Foil Spectroscopy, Vol. II, p. 951, Plenum Press, New York (1976)
11. L.R. Carlson, J.A. Paisner, E.F. Worden, S.A. Johnson, C.A. May y R.W. Solarz, J. Opt. Soc. Am., 66, 846 (1976)
12. P.S. Ramanujam, Phys. Rev. Letters, 39 (19), 1192 (1977)
13. W.R. Bennett, Jr., P.J. Kindlmann y G.N. Mercer, Appl. Opt. Suppl. 2 of Chem. Lasers, 34 (1965)
14. E.W. Foster, Rep. Prog. Phys., 27, 469 (1964)
15. A.C.G. Mitchell y M.W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge University Press, Cambridge (1934)
16. W.R. Bennett, Jr., P.J. Kindlmann y G.N. Mercer, Appl. Opt., Suppl. 1, 34 (1965)
17. A. Corney, Adv. Electron. Electron Phys., 29, 115 (1969)
18. R. Anderson, Atomic Data, 3, 227 (1971)

19. H. Walther, Topics in Applied Physics, Vol. 2, pp. 1-124, Springer-Verlag, Berlin (1976)
20. L.J. Curtis, Beam Foil Spectroscopy, pp. 63-110, Springer-Verlag, Berlin (1976)
21. E. Chpolski, Physique Atomique, Vol. 1, p. 293; y Vol. 2, p. 371; Mir, Moscou (1977)
22. R.E. Imhof y F.H. Read, Rep.Prog.Phys., 40 (1), (1977)
23. E. Campani, G. Degan y G. Gorini, Lett. Nuovo Cim., 23 (5), 187 (1978)
24. P.R. Hartig, K. Sauer, C.C. Lo y B. Leskovar, Rev. Sci. Instrum., 47, 1122 (1976)
25. J.M. Harris y F.E. Lytle, Rev. Sci. Instrum., 48, 1469 (1977)
26. J. Marek y J. Richter, Astron. Astrophys., 26, 155 (1973)
27. L. Brewer, R.A. Berg y G.M. Rosenblatt, J. Chem. Phys., 38, 1381 (1963)
28. R.D. Spencer y G. Weber, Ann. NY Acad. Sci., 158, 361 (1969)
29. E.R. Menzel y Z.D. Popovic, Rev. Sci. Instrum., 49, 39 (1978)
30. C.C. Dorsey, M.J. Pelletier y J.M. Harris, Rev. Sci. Instrum., 50 (3), 333 (1979)
31. G.M. Hieftje, G.R. Haugen y J.M. Ramsey, Appl. Phys. Lett., 30 (9), 463 (1977)
32. R.G. Fowler, Handbüch der Physik, Vol. 22, pp. 209-253, Springer-Verlag, Berlin (1956)
33. J.B. Atkinson, J.Phys. E, 10 (5), 482 (1977)
34. B. Lal y D.R. Rao, Indian J. Pure and Appl. Phys., 17 (12), 798 (1979)
35. P. Kuske, N. Kirchner, W. Wittmann, H.J. Andrä y D. Kaiser, Phys. Lett. A, 64 (4), 377 (1978)
36. R.M. Measures, N. Drewell y H.S. Kwong, Phys. Rev. A, 16 (3), 1093 (1977)
37. D. Kaiser, Phys. Lett. A, 51, 375 (1975)
38. T.F. Gallagher, S.A. Edelstein y R.M. Hill, Phys. Rev. A, 11, 1504 (1975)

39. T.F. Gallagher y W.E. Cooke, Phys. Rev. A, 20 (3), 670 (1979)
40. H. Lundberg y S. Svanberg, Z. Physik A, 290 (2), 127 (1979)
41. W. Gornik, A. Kaiser, W. Lange, J. Luther, H.H. Radloff y H.H. Schulz Appl. Phys., 1, 285 (1973)
42. W. Gornik, D. Kaiser, W. Lange, J. Luther, K. Meier, H.H. Radloff y H.H. Schulz, Phys. Lett. A, 45, 219 (1973)
43. W. Gornik, Z. Physik A, 283 (3), 231 (1977)
44. J.S. Deech, R. Luypaert y G.W. Series, J. Phys. B, 8, 1406 (1975)
45. J.S. Deech, R. Luypaert, L.R. Pendrill y G.W. Series, J. Phys. B, 10 (5), L137 (1977)
46. H. Lundberg y S. Svanberg, Phys. Lett. A, 56, 31 (1976)
47. V.J. Koester y R.M. Dowben, Rev. Sci. Instrum., 49 (8), 1186 (1978)
48. S. Cova, M. Bertolaccini y C. Bussoldi, Phys. Stat. Sol. (a), 18, 11 (1973)
49. J. Marek, Phys. Lett., 60A, 190 (1977)
50. J. Marek y M. Ryschka, Phys. Lett, A, 74 (1-2), 51 (1979)
51. R. López Delgado, Opt. Comm., 27 (2), 195 (1978)
52. E. Gratton y R. López Delgado, Sci. Instr., 50 (6), 789 (1979)
53. J.N. Dodd, E.A. Enemark y A. Gallagher, J. Chem. Phys., 50, 4838 (1969)
54. J.K. Link, J. Opt. Soc. Am., 56, 1195 (1966)
55. M. Gustavsson, H. Lundberg y S. Svanberg, Phys. Lett. A, 64 (3), 289 (1977)
56. A. Corney y G.W. Series, Proc. Phys. Soc. (Lond.), 83, 207 (1964)
57. W_m H. Smith, Nucl. Instr. and Meth., 90, 115 (1970)
58. L.J. Curtis y P. Erman, Phys. Scripta, 16, 65 (1977)
59. S. Heron, R.W.P. McWhirter y E.H. Rhoderick, Nature, 174, 564 (1954)
60. S. Heron, R.W.P. McWhirter y E.H. Rhoderick, Proc. R. Soc. A, 234, 565 (1956)
61. J. Campos, Anal. Ffs., 67, 439 (1971)

62. R.G. Fowler, T.M. Holzberlein, C.H. Jacobson y S.J.B. Corrigan, Proc. Phys. Soc., 84, 539 (1964)
63. G.M. Lawrence, J. Quant. Spectrosc. Energy Transfer, 5, 359 (1965)
64. G.M. Lawrence, Colloq. Int. CNRS, 239 (1966)
65. J.E. Hesser, J. Chem. Phys., 48, 2518 (1968)
66. W.R. Bennett, Jr. y P.J. Kindlmann, Phys. Rev., 149, 38 (1966)
67. P. Erman, Research Institute for Physics, Annual Report, Stockholm, pp. 117-32 (1972)
68. L.L. Nichols y W.E. Wilson, Appl. Opt., 7, 167 (1968)
69. L.J. Curtis, J. Physique, 40, Suppl. 1, 1139 (1979)
70. H.G. Berry, J. Bromander y R. Buchta, Phys. Scr., 1, 179 (1970)
71. J. Bromander, H.G. Berry y R. Buchta, Nucl. Instrum. Methods, 90, 55 (1970)
72. C.K. Kumar, G.E. Assousa, L. Brown y W.K. Ford, Jr., Phys. Rev., A7, 112 (1973)
73. C.L. Cocke, Methods of Experimental Physics, Vol. 13B, pp. 213-272, Academic Press, New York (1976)
74. S. Svanberg, Phys. Scr., 4, 275 (1971)
75. T. Lubowiecka, T. Dohnalik y L. Frasinski, Acta Phys. Pol., 54 (3), 369 (1978)
76. B.R. Bulos, R. Gupta y W. Happer, J. Opt.Soc. Am., 66, 426 (1976)
77. D. Zimmermann, Z. Phys., A275, 5 (1975)
78. D. Zimmermann, Sixth EGAS Conference-Summaries of Contributions, 54 (1974)
79. M. Chevenier y G. Gouillet, J. Physique, Suppl. C1, 84 (1969)
80. H.G. Kuhn, Atomic Spectra, Longman, London (1971)
81. R.E. Imhof y F.H. Read, Nucl. Instr. Meth., 90, 109 (1970)
82. G.C. King y A. Adams, J. Phys. B, 7, 1712 (1974)
83. D.A. Shaw, A. Adams y G.C. King, J. Phys. B, 8, 2456 (1975)
84. D.A. Shaw, G.C. King y A. Adams, J. Phys. B, 11 (2), 239 (1978)

85. W.B. Peatman, T.B. Borne y E.W. Schlag, Chem. Phys. Letters, 3, 492 (1969)
86. T. Baer, W.B. Peatman y E.W. Schlag, Chem. Phys. Letters, 4, 243 (1969)
87. E.W. Schlag, R. Frey, B. Gotcher, W.B. Peatman y H. Pollak, Chem. Phys. Letters, 51 (3), 406 (1977)
88. N.P. Penkin, Proceedings of the Sixth International Conference on Atomic Physics, pp. 33-64, Riga (1978)
89. W.L. Wiese, Methods of Experimental Physics, Vol. 7A, pp. 117-141, Academic Press, New York (1968)
90. K. Ziock, Methods of Experimental Physics, Vol. 4B, Academic Press, New York (1967)
91. J.R. Fuhr, B.J. Miller y G.A. Martin, Bibliography on Atomic Transition Probabilities, National Bureau of Standards Special Publication No. 505 (1978)
92. R.M. Measures, J. Appl. Phys., 39, 5232 (1968)
93. A. Gallagher y A. Lurio, Phys. Rev., 136, A87 (1964)
94. R.W. Schmieder, A. Lurio y W. Happer, Phys. Rev., 173, 76 (1968)
95. J. Ney, Z. Physik, 223, 126 (1969)
96. W.R. Ware, Creation and Detection of the Excited State, pp. 213-302, Marcel Dekker, New York (1971)
97. P.M. Rentzepis, Photochem. Photobiol., 8, 579 (1968)
98. P.S. Landa y Yu. V. Ponomarev, Radiofizika, 22 (10), 1265 (1979)
99. P.S. Landa y Yu. V. Ponomarev, J. Phys. Paris, 40, Suppl. 7, 223 (1979)
100. V.S. Borozdin y Yu. M. Smirnov, Optika i Spektroskopiya, 46 (6), 1121 (1979)
101. Ya. F. Verolainen y A.L. Osherovich, Opt. Spectrosc., 25, 466 (1968)
102. D. Cvejanovic, A. Adams, R.E. Imhof y G.C. King, J. Phys. E, 8, 809 (1975)
103. G.A. Khay-rallah, Phys. Rev. A, 13, 1989 (1976)

104. B.L. Moiseiwitsch y S.J. Smith, Rev. Mod. Phys., 40, 238 (1968)
105. H.S.W. Massey, Handbuch der Physik, Vol. XXXVI, Atoms II, Springer-Verlag, Berlin (1956)
106. M.A. Braun y V.I. Ochkur, 6th International Conference on Atomic Physics Proceedings, Plenum Press, New York (1979)
107. D.W.O. Heddle, Adv. Atom. & Molec. Physics, Vol. 15, pp. 381-421, Academic Press, New York (1979)
108. R.G. Fowler, Progress in Atomic Spectroscopy B, pp. 1157-86, Plenum Press, New York (1979)
109. H.T. Saelee y J. Lucas, J. Phys. D, 12 (8), 1275 (1979)
110. J.Z. Klose, Phys. Rev., 141, 181 (1966)
111. L. Kurzweg, G.T. Egbert y D.J. Burns, J. Chem. Phys., 59, 2641 (1973)
112. J.A. Simpson y C.E. Kuyatt, Rev. Sci. Instrum., 34, 265 (1963)
113. C. Biguenet, Les Cathodes Chaudes, Editions de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, Paris (1947)
114. G. Herrmann y S. Wagener, The Oxide-Coated Cathode, Vol. 2, Chapman & Hall, London (1951)
115. E.E. Shpil'rain, E.E. Totskii e I.A. Sheludyakov, High Temperature, 17 (5), 813 (1979)
116. M.G. Burt y V. Heine, J. Phys. C, 11 (5), 961 (1978)
117. B.M. Zykov y V.K. Tskhakaya, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 49 (8), 1700 (1979)
118. J.H. De Boer, Electron Emission and Adsorption Phenomena, Cambridge (1935)
119. J.A. Becker, Rev. Mod. Phys., 7, 95 (1935)
120. J.O. Phelps, J.E. Solomon, D.F. Korff, C.C. Lin y E.T.P. Lee, Phys. Rev. A, 20 (4), 1418 (1979)
121. T.M. Holzberlein, Rev. Sci. Instrum., 35, 1041 (1964)
122. G. Russell y T.M. Holzberlein, J. Appl. Phys., 40, 3071 (1969)
123. A.W. Johnson y R.G. Fowler, J. Chem. Phys., 53, 65 (1970)

124. G.E. Copeland y R.G. Fowler, Rev. Sci. Instrum., 41, 1422 (1970)
125. G.E. Copeland, J. Chem. Phys., 54, 3482 (1971)
126. A.R. Schaeffer, Astrophys. J., 163, 411 (1971)
127. R.G. Bennett y F.W. Dalby, J. Chem. Phys., 31, 434 (1959)
128. Y. Alon, I.B. Berlman y G. Greenwald, Nucl. Instr. Meth., 165 (3), 545 (1979)
129. L.M. Bollinger y G.E. Thomas, Rev. Sci. Instrum., 32, 1044 (1961)
130. A.E.W. Knight y B.K. Selinger, Aust. J. Chem., 26, 1 (1973)
131. J. Klose, Astrophys. J., 141, 814 (1965)
132. J. Lyttenhove, J. Demuyne y A. Deruytter, IEEE Trans. on Nuclear Science, 25 (1), 566 (1978)
133. F.J. Lynch, IEEE Trans. on Nuclear Science, 22 (1), 58 (1975)
134. B. Leskovar y C.C. Lo, Nucl. Instr. Meth., 123, 145 (1975)
135. J.B. Birks y D.J. Dyson, J. Sci. Instr., 38, 282 (1961)
136. J. Lyttenhove, comunicación privada
137. W.C. Paske, Rev. Sci. Instrum., 45, 1001 (1974)
138. M.I. Bell y R.N. Tyte, Appl. Opt. 13, 1610 (1974)
139. J.M. Harris, R.W. Chrisman, F.E. Lytle y R.S. Tobias, Anal. Chem., 48, 1937 (1976)
140. A.L. Osherovitch, Ya.F. Verolainen, A.Ya. Nikolaich, V.J. Privalov, S.A. Pulkín y V.V. Tesikov, Prikladnaja Spektroskopiya, 33 (1977)
141. G. Faraci, S. Notarrigo y A.R. Pennisi, Nucl. Instrum. Meth., 164 (1), 157 (1979)
142. G. Lenzi, P. Podini, R. Reverberi y K. Pernestál, Nucl. Instr. Meth., 150 (3), 575 (1978)
143. G. Faraci, S. Notarrigo y A.R. Pennisi, Nucl. Instr. Meth., 165 (2), 325 (1979)
144. G. Faraci, S. Notarrigo y A.R. Pennisi, Nucl. Instrum. Meth., 174 (1-2), 253 (1980)
145. A. Hallam y R.E. Imhof, J. Phys. E, 13 (5), 520 (1980)

146. P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York (1969)
147. B. Zurro, Tesis, Universidad Complutense de Madrid (1973)
148. W. Paske, Ph.D. Dissertation, University of Oklahoma (1974)
149. B.E.A. Saleh y B.K. Selinger, Appl. Opt., 16, 1408
150. A.J. Smith, F.H. Read y R.E. Imhof, J. Phys. B, 8, 2869 (1975)
151. P.B. Coates, J. Sci. Instr., Ser. 2, 1, 878 (1968)
152. L.J. Curtis y P. Erman, J.Opt.Soc.Am., 67 (9), 1218 (1977)
153. T.D. Newton, Phys. Rev., 78, 490 (1950)
154. T.M. Apostol, Análisis Matemático, Ed. Reverté, Barcelona (1960)
155. A. Gafni, L.L. Modlin y L. Brand, Biophys. J., 15, 263 (1975)
156. A. Grinvald e I.Z. Steinberg, Anal. Biochem., 59, 583 (1974)
157. A.E.W. Knight y B.K. Slinger, Spectrochim. Acta, 27A, 1233 (1971)
158. B. Valeur, Chem. Phys., 30, 85 (1978)
159. A.E. McKinnon, A.L. Szabo y D.R. Miller, J.Phys.Chem., 81, 1564 (1977)
160. W.R. Ware, L.J. Doemeny y T.L. Nemzek, J.Phys.Chem., 77, 2038 (1973)
161. D.V.O'Connor, W.R. Ware y J.C. Andre, J.Phys. Chem., 83 (10), 1333 (1979)
162. L. Hundley, T. Coburn, E. Garwin y L. Stryer, Rev.Sci.Instr., 38, 488 (1967)
163. W.P. Helman, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 3, 283 (1971)
164. U.P. Wild, A.R. Holzwarth y H.P. Good, Rev.Sci.Instr., 48 (12), 1621 (1977)
165. I.H. Munro e I.A. Ramsay, J.Phys.E., 1, 147 (1968)
166. N.H. Gale, Nucl. Phys., 38, 252 (1962)
167. I. Isenberg y R.D. Dyson, Biophys. J., 9, 1337 (1969)
168. I. Isenberg, R.D. Dyson y R. Hanson, Biophys.J., 13, 1090 (1973)
169. Z. Bay, Phys. Rev., 77, 419 (1950)

170. R.E. Imhof y F.H. Read, Chem.Phys.Lett., 3, 652 (1969)
171. A.H. Mahan y A. Gallagher, Rev.Sci.Instrum., 47, 81 (1976)
172. D. Binder, Phys.Rev., 76, 856 (1949)
173. R.T. Thompson, Ph.D. Dissertation, University of Oklahoma (1972)
174. P.C. Rogers, Techn.Rep. No. 76 (NYO-2303), M.I.T. Lab. Nucl.Sciences, M.I.T., Cambridge, Mass. (1962)
175. J.L. Kohl, Phys.Lett., 24A, 125 (1967)
176. L.J. Curtis, R.M. Schectman, J.L. Kohl, D.A. Chojnacki y D.R.Shoffstall, Nucl.Instr.Meth., 90, 207 (1970)
177. E.A. Soa, Jena^r Jahrb., 1, 115 (1959)
178. R.E. Smalley, B.L. Ramakrishna, D.H. Levy y L. Wharton, J.Chem.Phys., 61, 4663 (1974)
179. P.R. Berman y S. Stenholm, Opt.Comm., 24 (2), 155 (1978)
180. G.A. Khayrallah, Phys.Lett. A, 65 (3), 207 (1978)
181. E. Speller, B. Staudenmayer y V. Kempter, Z.Phys. A, 291 (4), 311 (1979)
182. E. Bernabeu, J. Pelayo y J.C. Amaré, An. Fís., 73 (2), 101 (1977)
183. G. Copley y L. Krause, Can.J.Phys., 47, 533 (1969)
184. J.C. Tully, State-to-State Chemistry, pp. 206-225, American Chemical Society, Washington (1977)
185. V.I. Lukashenko, J.Phys., 40, Suppl. 7, 113 (1979)
186. P. Pringsheim, Fluorescence and phosphorescence, Interscience Publ., Inc., New York (1949)
187. J. Gatzke, J.Phys.Chem., 223, 321 (1963)
188. H.P. Hooymayers y C.Th.J. Alkemade, J.Quant.Spectry.Radiative Transfer 6, 847 (1966)
189. D.R. Jenkins, Proc.Roy.Soc. (London), Ser. A., 303, 453 (1968)
190. D.A. McGillis y L. Krause, Can.J.Phys., 46, 25 (1968)
191. W.M. Smith, J.A. Stewart y G.W. Taylor, Can.J.Chem., 32, 961 (1954)
192. G.v.Oppen, W.-D. Perschmann y D. Szostak, Z.Physik A, 286 (3), 243 (1978)

193. J.S. Risley y R. Geballe, eds., Physics of Electronic and Atomic Collisions, University of Washington Press, Seattle (1976)
194. P.W. Pace y J.B. Atkinson, Can.J.Phys., 52, 1641 (1974)
195. T.F. Gallagher, S.A. Edelstein y R.M. Hill, Phys.Rev.Lett., 35, 644 (1975)
196. P.P. Feofilov, The physical basis of polarized emission, Consultants Bureau, New York (1961)
197. P. Skalinski y L. Krause, Can.J.Phys., 57 (12), 2222 (1979)
198. E. Chpolski, Physique Atomique, Vol. 2, pp. 362-371, Mir, Moscou (1977)
199. J. Marek y K. Niemax, J.Phys.B, 9, L483 (1976)
200. J. Marek, J.Phys.B, 10 (9), L325 (1977)
201. S.G. Leslie, J.T. Verdeyen y W.S. Millar, J.Appl.Phys., 48 (11), 4444 (1977)
202. L. Krause, Appl.Opt., 5, 1375 (1966)
203. J. Pitre y L. Krause, Can.J.Phys., 45, 2671 (1967)
204. J. Pitre y L. Krause, Can.J.Phys., 46, 125 (1968)
205. J. Cuveillier, P. Fournier, F. Gounand y J. Berlande, C.R. Acad.Sci., B276, 855 (1973)
206. M. Pimbert, J.Phys. 33, 331 (1972)
207. I. Siara, E.S. Hrycyshyn y L. Krause, Can.J.Phys., 50, 1826 (1972)
208. M. Stupavsky y L. Krause, Can.J.Phys., 46, 2127 (1968)
209. M. Stupavsky y L. Krause, Can.J.Phys., 47, 1249 (1969)
210. D.A. McGillis y L. Krause, Can.J.Phys., 46, 1051 (1968)
211. W.E. Baylis, E. Walentynowicz, R.A. Phaneuf y L. Krause, Phys.Rev., 31, 741 (1973)
212. I. Siara y L. Krause, Can.J.Phys., 51, 257 (1972)
213. J.L. Rocchiccioli, C.R.Acad.Sci., B274, 787 (1972)
214. E.S. Hrycyshyn y L. Krause, Can.J.Phys., 47, 223 (1969)
215. P.W. Pace y J.B. Atkinson, Can.J.Phys., 52, 1635 (1974)

216. E.E. Nikitin y A.I. Reznikov, Chem.Phys.Lett., 8, 161 (1971)
217. A.A. Zembekov, E.E. Nikitin y A.I. Reznikov, Abstracts of VIIth Int. Conf.Phys.Electron Atomic Coll., Amsterdam, North Holland Pub. Co., Amsterdam (1971)
218. J.F. Kielkopt, J.Chem.Phys., 62, 4809 (1975)
219. L.R. Pendrill, J.Phys. B, 10 (13), L469 (1977)
220. L.R. Pendrill, J.Phys. B, 11 (23), 4049 (1978)
221. T.F. Gallagher, S.A. Edelstein y R.M. Hill, Phys.Rev. A, 15 (5), 1945 (1977)
222. M. Pimbert, J.L. Rocchiccioli y J. Cuvellier, C.R. Acad.Sci. (Paris), 270, 684 (1970)
223. M. Allegrini, G. Alzetta, A. Kopystynska, L. Moi y G. Orriols, Opt. Commun., 19, 96 (1976)
224. S. Geltman, J.Phys. B, 10 (15), 3057 (1977)
225. J.H. Lees y H.W.B. Skinner, Proc.Roy.Soc. (London), A137, 186 (1932)
226. P. Avouris, W.M. Gelbart y M.A. El-Sayed, Chem.Rev., 77 (6), 793 (1977)
227. A. Spielfiedel, D. Gilbert, E. Roveft y F. Rostas, J.Phys. B, 12 (22), 3693 (1979)
228. V.M. Rebane, Opt. i Spektr., 44 (4), 644 (1978)
229. *K. Dorenburg, M. Gladisch y G. zu Putlitz, Physik A, 289 (2), 145 (1979)
230. N. Lwin y D.G. McCartan, J.Phys. B, 11 (22), 3841 (1978)
231. H.R. Zaidi, Can.J.Phys., 57 (9), 1530 (1979)
232. L.M. Dmitrieva, B.V. Dobrolez, A.N. Klyucharer y N.V. Krivtsova, Opt. i Spektr., 42 (6), 1038 (1977)
233. J.S. Deech y W.E. Baylis, Can.J.Phys., 49, 90 (1971)
234. G. Nienhuis y J. Verges, Physica B+C, 92 (3), 397 (1977)
235. E.L. Lewis, C.S. Wheeler y A.D. Wilson, J.Phys.B, 10 (13), 2619 (1977)
236. J.I. D'Yakonov y V.I. Perel', JETP, 20, 997 (1965)

- 237. Guiochon, Blamont y Brossel, J.Phys.Radium, 18, 99 (1957)
- 238. J.P. Barrat, J.Phys.Radium, 20, 657 (1959)
- 239. R.W. Wood, Phil.Mag., 10, 513 (1905)
- 240. M.W. Zemansky, Phys.Rev., 20, 283 (1922)
- 241. E. Milne, J.London Math.Soc., 1, 1 (1926)
- 242. T. Holstein, Phys.Rev., 72, 1212 (1947)
- 243. T. Holstein, Phys.Rev., 83, 1159 (1951)
- 244. P.J. Walsh, Phys.Rev., 116, 511 (1959)
- 245. B.P. Kibble, G. Copley y L. Krause, Phys.Rev., 153, 9 (1967)
- 246. E.B. Saloman y W. Happer, Phys.Rev., 144, 7 (1966)
- 247. P. Erman, Physica Scripta, 11, 65 (1975)
- 248. R.G. Fowler, T.M. Holzerlein y C.H. Jacobson, Phys.Rev., 140, A1050 (1965)
- 249. A.V. Phelps, Phys.Rev., 110, 1362 (1958)
- 250. P. Erman y S. Huldt, Physica Scripta, 17 (4), 473 (1978)
- 251. H.S. Sahota, Current Science, 46 (8), 254 (1977)
- 252. T. Andersen, K.A. Jessen y G. Sørensen, Nucl.Instr.Meth., 90, 41 (1970)
- 253. H. Oona y W.S. Bickel, Nucl.Instr.Meth., 90, 223 (1970)
- 254. C.A. Nicolaides, Phys.Lett., 63A, 209 (1977)
- 255. L.J. Curtis, Am.J.Phys., 36, 1123 (1968)
- 256. P. Erman, J. Brzozowski y W.H. Smith, Astrophys.J., 192, 59 (1974)
- 257. R.T. Thompson y R.G. Fowler, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 15, 1017 (1975)
- 258. G.M. Lawrence, Phys.Rev. A, 2, 397 (1970)
- 259. R.T. Thompson, J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 14, 1179 (1974)
- 260. L.J. Curtis y D.G. Ellis, J.Phys., B11 (1978)
- 261. A.V. Harcourt y W. Esson, Phil.Trans.Roy.Soc.London, 156, 193 (1866)
- 262. F. Soddy, Proc.Roy.Inst.Great Britain, 20, 399 (1912)

263. H. Horde, Beam-Foil Spectroscopy, Vol. 2, Plenum Press, New York (1976)
264. M. Carré, M.L. Gaillard y J.L. Subtil, Nucl.Instr. & Methods, 90, 217 (1970)
265. G.M. Lawrence, Phys.Rev. A2, 397 (1970)
266. G.A. Khayrallah y S.J. Smith, Chem.Phys.Lett., 48, 289 (1977)
267. J. Kleinberg, W.J. Argersinger, Jr. y E. Griswold, Química Inorgánica, Ed. Reverté, Barcelona (1963)
268. Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II, Supplement 3: K,Rb,Cs,Fr. Longmans Green, Londres (1963)
269. F.M. Perel'man, Rubidium and Caesium, Pergamon Press, Londres (1965)
270. H.J.M. Joorman y G.A. Wesselink, U.S. Patent 3563772
271. A.G. Zajonc, Rev.Sci.Instrum., 51 (12), 1682 (1980)
272. N.D. Bhaskar, E. Zouboulis, R. Novak y W. Happer, Chem.Phys.Letters, 63 (3), 555 (1979)
273. O. Gotzmann, C.E. Johnson y D.C. Fee, J.Nucl.Mat., 74 (1), 68 (1978)
274. C.R. Vidal y J. Cooper, J.Appl.Phys., 40, 3370 (1969)
275. M.M. Hessel y T.B. Lucatorto, Rev.Sci.Instrum., 44, 561 (1973)
276. V.J. Slabinski y R.L. Smith, Rev.Sci.Instrum., 42, 1334 (1971)
277. J. Strong y R.T. Brice, Opt.Soc.Am., 25, 207 (1935)
278. Y. Nakamura y J. Lucas, J.Phys.D., 11, 325 (1978)
279. Y. Nakamura y J. Lucas, J.Phys. D, 11, 337 (1978)
280. P. Hannaford y R.H. Lowe, J.Phys.B, 14 (1), L5 (1981)
281. P.W. Pace y J.B. Atkinson, Can.J.Phys., 53, 937 (1975)
282. E. Hulpke, E. Paul y W. Paul, Z.Physik, 177, 257 (1964)
283. E.W.M. Fawcett, J.Am.Chem.Ind., 58, 43 (1939)
284. F. Bylicki y S. Legowski, Bull. de l'Acad. Pol. des Sciences, XXII (11), 1179 (1974)
285. F. Bylicki, Acta Physica Polonica A, 54 (4), 503 (1978)

- 286. G.R. Sanders y H.L. Helwig, Anal.Chem., 31, 484 (1959)
- 287. K.G.D. Hickman y C.R. Sanford, J.Phys.Chem., 34, 637 (1930)
- 288. A.I. Vogel, A Textbook of Practical Organic Chemistry, Longmans Green & Co., London, 3rd edition (1956)
- 289. A. Martín, An.Quím., 74, 1370 (1978)
- 290. A.M. Ordynskii, R.G. Popov, V.P. Postanogov, N.V. Samsonov y A.A. Tarbov, High Temp., 14 (4), 758 (1976)
- 291. R. Evans y D.A. Greenwood, eds., Liquid Metals, 1976, Institute of Physics, Bristol (1977)
- 292. W.J. Kroll, Trans.Electrochem.Soc., 87, 571 (1945)
- 293. T.B. Cook, F.B. Dunning, G.W. Foltz y R.F. Stebbings, Phys.Rev.A, 15 (4), 1526 (1977)
- 294. W.B. Nottingham, Thermo Electron Engineering Corporation Technical Report No. TEE 7002-5 (1960)
- 295. A.N. Nesmeyanov, Vapour pressure of the elements, Academic Press, New York
- 296. R.H. Lehmberg, J. Reintjes y R.C. Eckardt, Phys.Rev. A, 13, 1095 (1976)
- 297. I.G. Gverdsiteli, A.G. Kalandarishvili y P.D. Chilingarishvili, Zhur.Tekhnicheskoi Fiz., 49 (8), 1764 (1979)
- 298. G. Kavei, T.W. Ottley, V. Pejčev y K.J. Ross, J.Phys.B, 10 (14), 2923 (1977)
- 299. D.K. Anderson, D.W. Jones y J.D. McCullen, Sci.Instrum., 48 (11), 1381 (1977)
- 300. D.L. Timrot, V.V. Makhrov y B.F. Reutov, High Temp., 16 (6), 1032 (1978)
- 301. B.G. Wicke, N.G. Utterback, S.P. Tang y J.F. Friichtenicht, Rev. Sci. Instr., 51 (1), 151 (1980)
- 302. J.D. McCullen y D.W. Jones, Rev.Sci.Instr., 51 (1), 153 (1980)
- 303. J.A.N.A.F. Thermochemical Tables, Natl.Stand.Ref.Data Ser., Nat.Bur. Stand. 37, U.S.GPO, Washington, D.C. (1971)

- 304. J. Campos, Medida de vidas medias de estados atómicos, Universidad - de Madrid, Madrid (1970)
- 305. S. Bashkin y J.O. Stoner, Atomic Energy-Level and Grotian Diagrams, Vol. II, North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1978)
- 306. C. Corliss y J. Sugar, J.Phys. & Chem.Ref.Data, 9 (4), 1109 (1979)
- 307. P. Risberg, Ark.Fys., 10 (41), 583 (1956)
- 308. Ch.E. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. I: $1\text{H}-^{23}\text{V}$, Circular NBS 467, Washington (1949)
- 309. A.R. Striganov y N.S. Sventitskii, Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms, IFI/Plenum, New York (1968)
- 310. D.P. Aeschliman, J.Quant.Spect. & Rad.Transfer, 25 (3), 221 (1981)
- 311. S. Datta, Proc.Roy.Soc.London (A), 99, 69 (1921)
- 312. S. Datta, Proc.Roy.Soc.London (A), 101, 539 (1922)
- 313. A. Fowler, Report on Series in Line Spectra, Fleetway Press, London (1922)
- 314. F. Paschen y R. Gütze, Seriengesetze der Linienspektren, Julius Springer, Berlin (1922)
- 315. W.F. Meggers, J.Res.Nat.Bur.Stand., 10, 669 (1933)
- 316. W.F. Meggers, J.Res.Nat.Bur.Stand., 14, 487 (1935)
- 317. B. Edlén, Zeit.Phys., 98, 445 (1936)
- 318. C.W. Hetzler, R.W. Boreman y K. Burus, Phys.Rev., 48, 656 (1935)
- 319. N.E. Wagman, Univ. Pittsburgh Bull., 34, 1 (1937)
- 320. C.D. Harper, S.E. Wheatley y M.D. Levenson, J.Opt.Soc.Am., 67, 579 (1977)
- 321. N.M. Shen y S.M. Curry, Opt.Comm., 20, 392 (1977)
- 322. P. Bensoussan, Phys.Rev. A, 11, 1787 (1975)
- 323. L. Hagan, Report NBS-SP-363 suppl. 1 (1977)
- 324. K.W. Meissner, L.G. Mundie y P.H. Stelson, Phys.Rev., 74, 932 (1948)
- 325. C.D. Harper y M.D. Levenson, Phys.Lett., 56A, 361 (1976)
- 326. T.K. Gallagher y W.E. Cooke, Phys.Rev. A, 18(6), 2510 (1978)

- 327. L. Nilsson y S. Svanberg, Z.Phys.A, 291 (4), 303 (1979)
- 328. L.K. Lam, R. Gupta y W. Happer, Phys.Rev. A, 21 (4), 1225 (1980)
- 329. M.L. Zimmermann, H.G. Littman, M.M. Kash y D. Kleppner, Phys.Rev.A, 20 (6), 2251 (1979)
- 330. T.L. de Bruin, Z.Phys., 38, 94 (1926)
- 331. I.S. Bowen, Phys.Rev., 31, 497 (1928)
- 332. M.W.D. Mansfield, Proc.Roy.Soc.A, 341, 277 (1974)
- 333. M.W.D. Mansfield y T.W. Ottley, Proc.Roy.Soc. London Ser.A, 365 (1722), 413 (1979)
- 334. A.I. Zanesochuyi, I.S. Apeksakhin, I.P. Zapesochuyi y A.I. Imre, JETP Lett., 29 (4), 231 (1979)
- 335. A. Sánchez, Diseño y construcción de un frecuencímetro logarítmico para impulsos aleatorios, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas, Madrid (1977)
- 336. B. Zurro, J. Campos y C. Sánchez del Río, Phys.Letters, 43A (6), 527 (1973)
- 337. P. Erman e I. Martinson, Phys.Scr., 8, 269 (1973)
- 338. M. Czerniacki y H.J. Andrä, Beam-Foil Spectroscopy, Vol. 1, Plenum Press, New York (1976)
- 339. E.L. Altman y M.P. Chaika, Opt.Spectrosc., 19, 538 (1965)
- 340. R.C. Tolman, Phys.Rev., 23, 693 (1924)
- 341. R. Minkowski y W. Mühlenbruch, Z.Phys., 63, 198 (1930)
- 342. W. Schütz, Z.Phys., 64, 682 (1930)
- 343. G.S. Kvater, Vestn.Leningr.Univ.Fiz. Khim., 9, 137 (1952)
- 344. K. Althoff, Z.Phys., 141, 35 (1955)
- 345. H. Bucka, H. Kopferman y E.W. Otten, Ann.Phys., 7F4, 39 (1959)
- 346. G. Markova, G. Khvostenko y M. Chaika, Opt.Spectrosc., 23, 456 (1967)
- 347. R.J. Wolff y S.P. Davis, J.Opt.Soc.Am., 58, 490 (1968)
- 348. S. Svanberg y S. Rydberg, Z.Phys., 227, 216 (1969)

- 349. R.W. Schmieder, A. Lurio, W. Happer y A. Khadjavi, Phys. Rev. A, 2, 1216 (1970)
- 350. Altman y col., Opt. Spectrosc., 28, 432 (1970)
- 351. T. Baer e I.D. Abella, Phys. Lett., 59 A, 371 (1976)
- 352. S. Rydberg y S. Svanberg, Phys. Scr., 5, 209 (1972)
- 353. D. Zimmerman, Z. Phys., 227, 231 (1969)
- 354. J. Morcillo Rubio y J.M. Orza Segade, Espectroscopía, Ed. Alhambra, Madrid (1972)
- 355. E.U. Condon y G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, London (1953)
- 356. B. Brian, Mont. Not. R. Astr. Soc., 139, 273 (1968)
- 357. B.W. Shore y D.H. Menzel, Principles of Atomic Spectra, John Wiley and Sons, Inc. (1968)
- 358. H. Statz, C.I. Tang y G.F. Koster, J. Appl. Phys., 34, 2625 (1963)
- 359. D.R. Bates y A. Damgaard, Phil.Trans.Roy.Soc. London, Ser. A, 242, 101 (1949)
- 360. K. Katterbach y col., J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 10, 11 (1970)
- 361. C.M. Varsausky, Astroph.J.Suppl., 6, 75 (1961)
- 362. A.L. Osherovich y Ya F. Verolainen, Opt. and Spectr. (USSR), 25, 258 (1968)
- 363. I.B. Levinson y A.A. Nikitin, Handbook for Theoretical Computation of line intensities in atomic spectra, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1965)
- 364. H.N. Russell y F.A. Saunders, Astrophys. J., 61, 38 (1925)
- 365. R.D. Cowan y K.L. Andrew, J.Opt.Soc. Am., 55, 502 (1965)
- 366. J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1960)
- 367. B. Edlén, "Atomic Spectra", en Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin (1964)
- 368. G. Racah, Phys. Rev. 63, 367 (1943)

- 369. A.R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1957)
- 370. B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1963)
- 371. M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis y J.K. Wooten, Jr., The 3-j and 6-j Symbols, Technology Press, Cambridge, Massachusetts (1959)
- 372. N.H. Möller, Arkiv Fysik, 18, 135 (1960)
- 373. K. Smitn y J.W. Stevenson, Argonne National Laboratory, Reports ANL-5776 y AND-5860
- 374. S.M. Younger y A.W. Weiss, J.Res.Nat.Bur.Stand., 79A, 629 (1975)
- 375. E. Biémont, Physica B+C, 85C (2), 393 (1976)
- 376. R. Crossley y S. Richards, Beam-Foil Spectroscopy, Vol. 1, pp. 83-87 Plenum Press, New York (1976)
- 377. R.J.S. Crossley, Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 5, pp. 237-296, Academic Press, New York (1969)
- 378. A. Dalgarno, Atomic Physics 4, Plenum Press, New York (1975)
- 379. F. Gounand, J.Phys., 40 (5), 457 (1979)
- 380. F. Gounand, C.E.A. Report, comunicación privada
- 381. O.S. Heavens, J.Opt.Soc.Am., 51, 1058 (1961)
- 382. E.A. Hylleraas, Z.Phys., 48, 469 (1928)
- 383. E.A. Hylleraas, Z.Phys., 54, 347 (1929)
- 384. E.A. Hylleraas, Norskevld. Akads. Skrifter, Mat. Kl. 1932, No. 6
- 385. A. Hibbert, Progress in Atomic Spectroscopy, A, pp. 1-70, Plenum Pub. Co., New York (1978)
- 386. F. Sasaki y M. Yoshimine, Phys.Rev., A9, 17 (1974)
- 387. F. Sasaki y M. Yoshimine, Phys. Rev. A9, 26 (1974)
- 388. O. Sinanoğlu, Proc. Roy.Soc. (London), A260, 379 (1961)
- 389. O. Sinanoğlu, Adv.Atom.Molec.Phys., 14, 237 (1969)
- 390. A.W. Weiss, Adv. Atom. Molec. Phys., 9, 1 (1973)

391. H.P. Kelly, Adv. Chem. Phys., 14, 129 (1969)
392. M. Ya. Amusia, Proceedings of the IV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Pergamon Vieweg 205 (1974)
393. C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley, New York (1977)
394. A. Hibbert, Comp. Phys. Commun., 9, 141 (1975)
395. C.F. Fischer, 6th International Conference on Atomic Physics Proceedings, pp. 77-91, Plenum Press, New York (1979)
396. Y.N. Demkov, 6th International Conference on Atomic Physics Proceedings, pp. 65-76, Plenum Press, New York (1979)
397. C. Froese Fischer, Comp. Phys. Commun., 1, 151 (1970)
398. C. Froese Fischer, Comp. Phys. Commun., 4, 107 (1972)
399. O. Sinanoğlu, Nucl. Inst. Meth., 110, 193 (1973)
400. F. Labuhu, Z. Naturforsch., 20a, 998 (1965)
401. A.W. Weiss, Phys. Rev., 162, 71 (1967)
402. J. Oddershede, Phys. Scripta, 20 (5-6), 587 (1979)
403. A. Hibbert, Rep. Progr. Phys., 38, 1217 (1975)
404. A. Hibbert, Beam-Foil Spectroscopy, Vol. 1, pp. 29-41, Plenum Press, New York (1976)
405. G.A. Victor y C. Laughlin, Nucl. Instr. Meth., 110, 189 (1973)
406. F. Weinhold, Phys. Rev. Lett., 25, 907 (1970)
407. M.T. Anderson y F. Weinhold, Phys. Rev. A, 9, 118 (1974)
408. J.S. Sims, S.A. Hagstron y J.R. Rumble, Phys. Rev. A, 13, 242 (1976)
409. J.S. Sims y R.C. Whitten, Phys. Rev. A, 8, 2220 (1973)
410. W.H. Kohl, Materials Technology for Electron Tubes, Reinhold Pub.Co. New York (1951)
411. M. Morand, Tratado práctico de la técnica de vacío, Ed. Urmo, Bilbao
412. W.F. Brunner y Th.H. Batzer, Practical Vacuum Techniques, Reinhold, New York (1965)
413. A. Guthrie, Vacuum Technology, John Wiley and Sons, New York (1963)

- 414. B.D. Power, High Vacuum Pumping Equipment, Chapman and Hall, London (1966)
- 415. A.L. Reiman, Vacuum Technique, Chapman and Hall, London (1952)
- 416. K. Diels y R. Jaeckel, Leybold Vacuum Handbook, Pergamon Press, London (1966)
- 417. J.H. Leck, Pressure Measurements in Vacuum Systems, Chapman and Hall 2nd. edition, London (1964)
- 418. W.G. Holzbock, Instruments for Measurement and Control, Reinhold Pub. Co., New York (1955)
- 419. K.S. Lion, Instrumentation in Scientific Research, McGraw Hill Book Co., New York (1959)
- 420. D.M. Considine, Process Instruments and controls handbook, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1957)
- 421. E.B. Jones, Instrument Technology, vol. I, Butterworths Scientific Pub., London (1953)
- 422. M. Ortiz y J. Campos, J. Quant. Spec. & Rad. Transfer, 26 (2), 107 (1981)
- 423. D. Layzer y R.H. Garstang, Annuals Revs. of Astron. and Astroph. (1968)
- 424. T.F. Gallagher, W. Sandner y K.A. Safinya, Phys. Rev. A, 23 (6), 2969 (1981)
- 425. T.F. Gallagher y W.E. Cooke, Phys. Rev. Lett., 42, 835 (1979)
- 426. D. Sinclair y H.W. Webb, Phys. Rev., 50, 440 (1936)
- 427. G.J. Ritter y G.W. Series, Proc. Roy. Soc., A238, 473 (1957)
- 428. A. Lindgard y S.E. Nielsen, At. Data Nucl. Data Tables, 19, 533 (1977)
- 429. B. Warner, Man. Mat. R. Astrol. Soc., 139, 115 (1968)
- 430. G. Stephenson, Proc. Phys. Soc. (London), A54, 458 (1951)
- 431. Y.I. Ostrovskii y M.P. Penkin, Opt. Spectry., 12, 379 (1962)
- 432. E. Milne, J. London Math. Soc., 1, 10 (1926)
- 433. J. Campos, Anal. Fís., 69, 291 (1973)

- 434. T.F. Gallagher, S.A. Edelstein y R.M. Hill, Phys. Rev. A, 14, 2360 (1976)
- 435. U. Teppner y P. Zimmermann, Astron. & Astrophys., 64 (1-2), pt. 1, 215 (1978)
- 436. A.G. Zajonc y A.V. Phelps, Phys. Rev. A, 23 (5), 2479 (1981)
- 437. R. Loudon, The Quantum Theory of Light, Oxford University Press, London (1973)
- 438. M.-C. Poulizac y J.P. Buchet, Beam-Foil Spectroscopy of Potassium at 0.5 MeV, Proceedings of the Second European Conference on Beam-Foil Spectroscopy and Connected Topics, Lyon (1971)
- 439. T. Andersen, J. Desesquelles, K.A. Jessen y G. Sørensen, J.Opt.Soc. Am., 60, 1199 (1970)
- 440. C.E. Head, T.N. Lawrence y M.E.M. Head, Beam-Foil Spectroscopy, vol. 1, pp. 155-163, Plenum Press, New York (1976)
- 441. L. Krause, The Excited State in Chemical Physics, pp. 267-316, Wiley New York (1975)
- 442. M.J. García, comunicación privada.

204

CONCLUSIONES

1. Se ha diseñado, montado y calibrado un completo sistema experimental, muy versátil, cuya finalidad es el registro de espectros de emisión - tras excitación por bombardeo electrónico y la medida de vidas medias de niveles atómicos por el método de coincidencias diferidas. Se utilizan técnicas de recuento de fotones individuales, y la excitación se - realiza por impulsos de electrones de baja energía. El sistema es espe- cialmente adecuado a las peculiares características de excitación de - los vapores de los metales alcalinos y otros elementos o compuestos só lidos o líquidos a temperatura ambiente, aunque, desde luego, es tam- bién utilizable con gases. El desarrollo de este sistema, que se pre- senta en el capítulo 2 de esta Memoria, ha llevado consigo la supera- ción de múltiples dificultades en buena parte debidas al control y pu- rificación del vapor, cuya densidad en la cámara de bombardeo es conti- nuamente ajustable a voluntad, como lo es la presión de cualquier gas adicional cuya presencia se desee simultanear con la del vapor. La pu- rificación de los metales alcalinos por destilación molecular en una - instalación original se presenta en el Apéndice IV.
2. Se ha realizado el espectro de emisión del potasio neutro y del ioniza- do tras excitación por bombardeo electrónico, obteniéndose e identifi- cándose todas las líneas más intensas de las reseñadas en la bibliogra- fía para estas especies. En el capítulo 3 de la Memoria se discute la obtención del espectro, y en el Apéndice V se recogen sus intensidades relativas.
3. Se han medido las vidas medias de 11 niveles del potasio neutro, por - primera vez por el procedimiento empleado en este trabajo. De la vida media de uno de los niveles no se conoce ninguna medida precedente.
4. Los valores obtenidos para los niveles S muestran buen acuerdo con las medidas más recientes de otros autores y con los cálculos teóricos, a pesar de la débil intensidad de las líneas utilizadas.

5. La medida de las vidas medias de los niveles P se ha visto complicada por un proceso de cascadas en cadena. El análisis detallado de los datos ha conducido a unos valores de 213 ± 7 y 353 ± 43 ns para los estados 5P y 6P, respectivamente.
6. Los valores obtenidos para los niveles D son notablemente inferiores a los calculados, debido a su mezcla colisional con otros niveles próximos de menor vida media, como se demuestra en la sección 6.3.
7. Se han medido, por primera vez con una técnica diferente de la de haces iónicos, las vidas medias de 10 niveles del ión K^+ , con acuerdo con las medidas realizadas por esa técnica y con los valores calculados.
8. Ha quedado patente la existencia de población indirecta de los niveles inferiores del K^+ por cascada desde niveles superiores no incluidos hasta ahora en la bibliografía.
9. Para la puesta a punto del sistema experimental se han realizado diversas medidas principalmente sobre argón y cesio, con resultados muy satisfactorios en su comparación con los valores obtenidos por otros autores (sección 4.1).
10. Se han perfeccionado sendos programas de cálculo de probabilidades de transición y vidas medias por la aproximación de Coulomb y acoplamientos LS y jK, aplicándose al cálculo de 485 probabilidades de transición y 56 vidas medias de niveles del K y de 74 probabilidades de transición y 22 vidas medias de niveles del K^+ , observándose la idoneidad de estos modelos para los sistemas aquí estudiados.

Cuarenta de las vidas medias calculadas aquí para otros tantos niveles del átomo de potasio lo son por primera vez en este trabajo, como asimismo lo son la totalidad de las probabilidades de transición y vidas medias calculadas para el ión K^+ . Todos los valores calculados con estos programas se recogen en el Apéndice II de esta Memoria.
11. Se ha redactado un programa de cálculo para corregir las vidas medias calculadas por los anteriores programas por los efectos de las transi-

ciones inducidas por la radiación térmica ambiental, en caso de $T \neq OK$, observándose su efecto muy beneficioso en la comparación de las vidas medias calculadas con las medidas en el caso del átomo del potasio y - su efecto imperceptible en el caso del ión K^+ , en que la separación de los niveles energéticos está muy por encima de la energía de los fotones emitidos por los cuerpos a la temperatura de medida. Los valores - de las vidas medias resultantes de esta corrección a la temperatura de medida más corriente en este trabajo se presentan en el Apéndice III. Esta corrección sólo había sido aplicada antes de este trabajo a 9 niveles de los 78 a los que se aplica aquí, a una temperatura diferente (capítulo 6).

12. Por primera vez en el potasio, se ha verificado la aplicabilidad a las series de estados de igual momento angular orbital de la relación potencial hidrogenoidea $\tau = k(n^*)^2$ entre la vida media y el número cuántico principal efectivo, adquiriendo aquí el exponente α los valores 2'77, 3'08, 2'81 y 3'21 para los niveles S, P, F y G, respectivamente. Para los niveles D, que no cumplen rigurosamente esta relación, se observa un comportamiento global análogo, como se evidencia en la sección 6.3 de la Memoria.

Esta relación se ha verificado también para los valores experimentales de las vidas medias de los niveles S, obteniéndose un valor del exponente α tanto más próximo a 3 cuanto mejor es la calidad del ajuste, - por exclusión de los puntos de menor confianza, lo que permite, a su - vez, estimar por este procedimiento el error de los valores obtenidos - en las peores condiciones experimentales, que resulta ser, en el caso - más desfavorable, del orden del 30%.

APENDICE I

Esquemas de acceso y control de los programas de
cálculo de probabilidades de transición y vidas
medias.

PROGRAMA CON ACOPLAMIENTO LS

Columnas	Variable	Formato	Dato
1-2	IN(1)	I2	Número cuántico principal del electrón óptico en el nivel inferior.
3-4	IL(1)	A2	Momento orbital del nivel inferior.
5-6	IN(2)	I2	Número cuántico principal del electrón óptico en el nivel superior.
7-8	IL(2)	A2	Momento orbital del electrón óptico en el nivel superior.
9-14	ZET	F6.0	Carga de Coulomb (n° romano del espectro).
15-19	EL(1)	F5.0	Número cuántico orbital del electrón óptico en el nivel inferior.
20-24	EL(2)	F5.0	Número cuántico orbital del electrón óptico en el nivel superior.
25-29	ELT	F5.1	Número cuántico orbital del nivel inferior.
30-34	EJOT(1)	F5.1	Número cuántico de momento angular total del nivel infer.
35-39	ELTP	F5.1	Número cuántico orbital del nivel superior.
40-44	EJOT(2)	F5.1	Número cuántico de momento angular total del nivel super.
45-49	ELION	F5.1	Número cuántico orbital del término correspondiente a <u>per</u> der el electrón óptico.
50-54	S	F5.1	Número cuántico de sp^n de ambos niveles, superior e infer.
55-66	ENERG(1)	F12.2	Energía, en cm^{-1} , del nivel inferior.
67-78	ENERG(2)	F12.2	Energía, en cm^{-1} , del nivel superior.
79-80	LL	I2	Parámetro de control para cálculo de vidas medias.

El parámetro de control puede adoptar los valores -1 , 0 y 2 . El primer valor se emplea para caracterizar a la primera transición del grupo correspondiente a un nivel cuya vida media se desea calcular, el tercero para caracterizar a la última transición del grupo, y el segundo para todas las demás transiciones del grupo.

PROGRAMA CON ACOPLAMIENTO JK

Columnas	Variable	Formato	Dato
1-2	IN(1)	I2	Número cuántico principal del electrón óptico en el nivel inferior.
3	IL(1)	A1	Momento orbital del electrón óptico en el estado inferior.
4-5	IN(2)	I2	Número cuántico principal del electrón óptico en el nivel superior.
6	IL(2)	A1	Momento orbital del electrón óptico en el estado superior.
7-9	ZET	F3.0	Carga de Coulomb (n° romano del espectro).
10-14	EL(1)	F5.0	Número cuántico orbital del electrón óptico en el nivel inferior.
15-19	EL(2)	F5.0	Número cuántico orbital del electrón óptico en el nivel superior.
20-24	EKT	F5.1	Número cuántico K del nivel inferior.
25-29	EJOT(1)	F5.1	Número cuántico de momento angular total del nivel inferior
30-34	EKTP	F5.1	Número cuántico K del nivel superior.
35-39	EJOT(2)	F5.1	Número cuántico de momento angular total del nivel superior
40-44	EJON	F5.1	Número cuántico de momento angular total del término correspondiente a perder el electrón óptico.
45-58	ENERG(1)	F14.2	Energía, en cm^{-1} , del nivel inferior.
59-70	ENERG(2)	F12.2	Energía, en cm^{-1} , del nivel superior.
71-72	IL	I2	Parámetro de control para cálculo de vidas medias e indicación de resonancia.

El parámetro de control puede adoptar los valores -4, -3, -2, -1, 0 y 2. El primero identifica a las transiciones $s(1/2)_1 \rightarrow {}^1S_0$, el segundo a las transiciones $d(3/2)_1 \rightarrow {}^1S_0$, $d(1/2)_1 \rightarrow {}^1S_0$ y $d'(3/2)_1 \rightarrow {}^1S_0$, el tercero a las transiciones $s(3/2)_1 \rightarrow {}^1S_0$, el cuarto caracteriza a la primera transición del grupo correspondiente a un nivel cuya vida media se desea calcular, el sexto a la última transición del grupo, y el quinto a todas las demás transiciones del grupo.

Los posibles conflictos de adscripción de parámetro originados por su doble utilidad en este programa se obvian, en la versión que se presenta - en esta Memoria si se tienen en cuenta las siguientes reglas para establecer el orden de prioridad de los criterios:

- I. Indicativos de resonancia: -2, -3, -4
- II. Parámetro de comienzo: -1 (si no es -2, -3 ó -4)
- III. Parámetro de ^{no}resonancia: 0 (si no es -1, -2, -3 ó -4)
- IV. Parámetro de cierre de tabla: 2 (si no es -1, -2, -3 ó -4)

persistiendo como única limitación para el correcto funcionamiento del programa la siguiente: un grupo no puede comenzar con LL \neq -1 si el anterior terminó con LL \neq 2.

215

APENDICE II

Probabilidades de transición y vidas medias calculadas

POTASIO NEUTRO, KI

En las páginas siguientes se recogen las probabilidades de transición calculadas, por el procedimiento descrito en el capítulo 5, entre niveles del KI, designados por los correspondientes números cuánticos según el esquema:

$$n \quad 2S+1 \quad L_J$$

que, en las tablas que siguen se escriben:

$$nL \quad 2S+1 \quad L \quad J$$

recogiéndose las probabilidades de transición, radial y total, en notación exponencial:

$$.abcd+ef = 0,abcd \cdot 10^{ef}$$

-217-

VIDA MEDIA DEL NIVEL 5S 2 0 1/2
=====

λ	EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(CEC-1)
12435.7	I	4P	2 1 1/2 - 5S	2 0 1/2	.7107*07
12525.6	I	4P	2 1 3/2 - 5S	2 0 1/2	.1406*08

I
IV.MEDIA = 47.0 NSEC.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL GS 2 1/2
=====

λ	EN Å	I	TRANSICION	I	P.R.(U.A.)	I	P.T.(SES-1)
36372.8	I	5P	2 1 1/2 - 6S	2 C 1/2	I .1127+02	I	.1582+07
36622.7	I	5P	2 1 3/2 - 6S	2 C 1/2	I .1141+03	I	.3139+07
6913.0	I	4P	2 1 1/2 - 6S	2 C 1/2	I .1047+01	I	.2140+07
6940.7	I	4P	2 1 3/2 - 6S	2 C 1/2	I .1050+01	I	.4241+07

I
V.MEDIA = 90.1 NSEC.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 7S 2 C 1/2
=====

λ	EN. Å	I	TRANSICION	I	P.R.(U.A.)	I	P.T.(C.S.S-1)
73430.3	I	6P	2 1 1/2 - 7S	2 C 1/2	I	.3512+03	I .4910+06
78953.4	I	6P	2 1 3/2 - 7S	2 C 1/2	I	.3053+07	I .3701+06
17944.0	I	5P	2 1 1/2 - 7S	2 C 1/2	I	.4740+01	I .5543+06
18304.6	I	5P	2 1 3/2 - 7S	2 C 1/2	I	.4731+01	I .1095+07
5784.0	I	4P	2 1 1/2 - 7S	2 C 1/2	I	.2775+08	I .0806+06
5803.4	I	4P	2 1 3/2 - 7S	2 C 1/2	I	.2777+08	I .1919+07

I
V.MEDIA = 166.6 NCSO.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 55 C C 1/2
=====

λ EN Å		TRANSICION		P.R.(U.A.)IP.T.(SEC-1)	
143797.6	I 7P	2 1 1/2 - 35	2 0 1/2	I .76083+03	I .1904+06
144724.0	I 7F	2 1 3/2 - 35	2 0 1/2	I .8072+03	I .3779+06
16152.0	I 6P	2 1 1/2 - 35	2 0 1/2	I .1294+02	I .1055+06
16262.6	I 6P	2 1 3/2 - 35	2 0 1/2	I .1291+02	I .3555+06
14156.3	I 5P	2 1 1/2 - 35	2 0 1/2	I .1219+01	I .2901+06
14194.0	I 5F	2 1 3/2 - 35	2 0 1/2	I .1213+01	I .3700+06
5324.8	I 4F	2 1 1/2 - 35	2 0 1/2	I .1150+00	I .5191+06
5341.2	I 4F	2 1 3/2 - 35	2 0 1/2	I .1153+00	I .1020+07

IV.MEDIA = 203.6 NSEC.

VIDA MEDIA DEL NIVEL 95 2 0 1/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.F.(SEC-1)
237500.4	I 8P	2 1 1/2 - 9S	2 0 1/2	I .1700+04 I .5576+05
239097.2	I 8P	2 1 3/2 - 9S	2 0 1/2	I .1721+04 I .1700+05
63353.3	I 7P	2 1 1/2 - 9S	2 0 1/2	I .2647+02 I .7560+05
63534.4	I 7P	2 1 3/2 - 9S	2 0 1/2	I .2630+02 I .1400+06
27404.2	I 6P	2 1 1/2 - 9S	2 0 1/2	I .2139+01 I .1030+06
27467.7	I 6P	2 1 3/2 - 9S	2 0 1/2	I .3115+01 I .0030+06
12503.4	I 5P	2 1 1/2 - 9S	2 0 1/2	I .5170+00 I .1750+06
12613.2	I 5P	2 1 3/2 - 9S	2 0 1/2	I .5141+00 I .3400+06
5065.6	I 4P	2 1 1/2 - 9S	2 0 1/2	I .5966+01 I .3074+06
5100.6	I 4P	2 1 3/2 - 9S	2 0 1/2	I .5963+01 I .6000+06

IV. MEDIA = 449.6 NCEG.I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 105 2 0 1/2

EN A	I	TRANSICION	I	P.R.(U.A.)	I	P.T.(SEG-1)
364949.3	I	6P 2 1 1/2 - 105 2 0 1/2	I	.3101+04	I	.4309+05
367258.6	I	9P 2 1 3/2 - 105 2 0 1/2	I	.3133+04	I	.3543+05
101339.7	I	6P 2 1 1/2 - 105 2 0 1/2	I	.5446+02	I	.3534+05
101314.6	I	6P 2 1 3/2 - 105 2 0 1/2	I	.5409+02	I	.6962+05
46634.6	I	7P 2 1 1/2 - 105 2 0 1/2	I	.6635+01	I	.4418+05
46702.9	I	7P 2 1 3/2 - 105 2 0 1/2	I	.6574+01	I	.3700+05
23723.1	I	6P 2 1 1/2 - 105 2 0 1/2	I	.1260+01	I	.6474+05
23772.7	I	6P 2 1 3/2 - 105 2 0 1/2	I	.1269+01	I	.1276+06
11747.3	I	5P 2 1 1/2 - 105 2 0 1/2	I	.2767+00	I	.1153+06
11772.7	I	5P 2 1 3/2 - 105 2 0 1/2	I	.2749+00	I	.2275+06
4743.4	I	4P 2 1 1/2 - 105 2 0 1/2	I	.3511-01	I	.1963+06
4757.5	I	4P 2 1 3/2 - 105 2 0 1/2	I	.3507-01	I	.3688+06

I
IV.MEDIA = 673.5 NS23.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P 2 1 1/2
=====

λ EN Å		TRANSICION		I P.R.(U.A.)IP.T.(CSC-1)	
7701.1	45	2 3 1/2 - 4P	2 1 1/2	1 .3616+00	1 .3700+00

I-----I
IV.MEDIA = 26.5 NSEG.I
I-----I

VICA MEDIA DEL NIVEL 4P 2 1 3/2
=====

λ EN Å	TRANSICION	P.R.(U.A.)	P.T.(NSEC-1)
7667.0	1 4S 3 0 1/2 4P 2 1 3/2	1 .0014+02	1 .3767+00

I-----I
IV.MEDIA = 115.9 NSEG.I
I-----I

VIDA MEDIA DEL NIVEL SP 2 1 1/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(C.A.)	P.T.(SEG-1)
27212.1	I	5S 2 0 1/2 - 5P 2 1 1/2	1.1308+03	1.8445+07
4048.4	I	4S 2 0 1/2 - 5P 2 1 1/2	1.2237+03	1.2546+07
31601.7	I	3S 2 2 3/2 - 5P 2 1 1/2	1.8104+03	1.1734+07

I
IV.MEDIA = 113.7 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 5P 2 1 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
27073.9	I 5S	2 0 1/2 - 5P 2 1 3/2	I .1322+03	I .4499+07
4345.3	I 4S	2 0 1/2 - 5P 2 1 3/2	I .2331+00	I .2378+07
1415.4	I 3D	2 2 3/2 - 5P 2 1 3/2	I .8040+02NSI	.1751+06
1392.6	I 3D	2 2 5/2 - 5P 2 1 3/2	I .8030+02NSI	.1578+07

I
IV.MEDIA = 115.9 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL GP 2 1 1/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I	P.R.(U.A.)	I.P.T.(SEG-1)
64575.3	I	6S 2 3 1/2 - 6P 2 1 1/2	I	.4101+03	I .1007+07
12542.3	I	SS 2 3 1/2 - 6P 2 1 1/2	I	.1067+01	I .4038+04
3448.4	I	4S 2 3 1/2 - 6P 2 1 1/2	I	.3934-01	I .8422+06
62456.3	I	4D 2 2 3/2 - 6P 2 1 1/2	I	.3010+03	I .3919+06
13400.7	I	3D 2 2 3/2 - 6P 2 1 1/2	I	.1631+01	I .4570+06

IV. MEDIA = 289.0 NSEC.

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6P 2 1 3/2

λ EN Å		I		TRANSICION		P.R.(U.A.)		P.T.(SEG-1)	
64225.2	I	65	2 0 1/2 - 6P	2 1 3/2	I	.4084+03	I	.1041+07	
12529.5	I	55	2 3 1/2 - 6P	2 1 3/2	I	.1323+01	I	.4545+06	
3447.4	I	45	2 3 1/2 - 6P	2 1 3/2	I	.4243-01	I	.6994+06	
62128.8	I	40	2 2 3/2 - 6P	2 1 3/2	I	.3190+03	I	.8982+05	
62067.5	I	40	2 2 5/2 - 6P	2 1 3/2	I	.3196+03	I	.8001+06	
13385.6	I	30	2 2 3/2 - 6P	2 1 3/2	I	.1651+01	INSI	.4840+05	
13381.5	I	30	2 2 5/2 - 6P	2 1 3/2	I	.1652+01	INSI	.4190+06	

I
IV.MEDIA = 291.0 NCEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 7P C 1 1/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(U.S.S.R.)
155688.2	1	7S 2 0 1/2 - 7P 2 1 1/2	1 .9775+03	1 .7508+06
17630.3	1	6S 2 0 1/2 - 7P 3 1 1/2	1 .4441+01	1 .1402+06
9956.6	1	5S 2 0 1/2 - 7P 2 1 1/2	1 .1864+00	1 .1026+06
3218.5	1	4S 2 0 1/2 - 7P 2 1 1/2	1 .1471-01	1 .0781+06
113101.7	1	5D 2 2 3/2 - 7P 2 1 1/2	1 .8670+02	1 .4047+06
17235.0	1	4D 2 2 3/2 - 7P 2 1 1/2	1 .9080+01	1 .3006+06
10490.0	1	3D 2 2 3/2 - 7P 2 1 1/2	1 .3622+00	1 .0119+06

IV. MEDIA = 543.9 MUEG.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 7P 2 1 3/2

=====

λ EN Å		I	TRANSICION		P.R. (U.A.)		I.P.T. (SEG-1)	
124981.3	I	75	2 0 1/2 - 7P	2 1 3/2	I	.9709+03	I	.3365+06
27596.0	I	65	2 0 1/2 - 7P	2 1 3/2	I	.4610+01	I	.1441+06
9952.4	I	55	2 0 1/2 - 7P	2 1 3/2	I	.2809+00	I	.1376+06
3218.1	I	45	2 0 1/2 - 7P	2 1 3/2	I	.1605-01	I	.3041+06
112529.0	I	50	2 2 3/2 - 7P	2 1 3/2	I	.8591+03	I	.4071+05
112529.0	I	50	2 2 5/2 - 7P	2 1 3/2	I	.8591+03	I	.3664+06
27201.6	I	40	2 2 3/2 - 7P	2 1 3/2	I	.9156+01	I	.3072+05
27193.7	I	40	2 2 5/2 - 7P	2 1 3/2	I	.9160+01	I	.3789+06
10465.0	I	30	2 0 3/2 - 7P	2 1 3/2	I	.3675+00	I	.2150+05
10482.5	I	30	2 2 5/2 - 7P	2 1 3/2	I	.3676+00	I	.1940+06

I
IV. MEDIA = 532.9 NSEG. I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 8P 2 1 1/2
=====

=====				=====			
λ EN Å :				TRANSICION		P.R.(U.I.)IP.T.(SEG-1)	
=====				=====		=====	
216417.5	I	85	2 0 1/2 - 8P	2 1 1/2	I	.1987+04	I .1424+04
51199.1	I	75	2 0 1/2 - 8P	2 1 1/2	I	.1130+02	I .9970+00
20934.7	I	65	2 0 1/2 - 8P	2 1 1/2	I	.6902+00	I .5041+00
8927.9	I	55	2 0 1/2 - 8P	2 1 1/2	I	.5635+01	I .9937+03
3102.9	I	45	2 0 1/2 - 8P	2 1 1/2	I	.7483+02	I .1691+04
188221.1	I	60	2 2 3/2 - 8P	2 1 1/2	I	.1914+04	I .1930+06
48978.8	I	50	2 2 3/2 - 8P	2 1 1/2	I	.2714+02	I .1560+05
28707.0	I	40	2 2 3/2 - 8P	2 1 1/2	I	.3124+01	I .1015+04
9354.1	I	30	2 2 3/2 - 8P	2 1 1/2	I	.1309+00	I .1108+04
=====				=====		=====	

I
TV.MEDIA = 916.3 NSEG.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 8P 2 1 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R.(U.A.)	P.T.(SEG-1)
215174.1	I 85	2 0 1/2 - 8P 2 1 3/2	.1976+04	.1590+06
51129.2	I 75	2 0 1/2 - 8P 2 1 3/2	.1150+02	.5903+05
20923.0	I 65	2 0 1/2 - 8P 2 1 3/2	.7277+00	.5365+05
8925.7	I 50	2 0 1/2 - 8P 2 1 3/2	.6292+01	.5981+05
3102.7	I 45	2 0 1/2 - 8P 2 1 3/2	.8163+02	.1340+06
187279.9	I 60	2 2 3/2 - 8P 2 1 3/2	.1806+04	.1949+05
187188.7	I 60	2 2 5/2 - 8P 2 1 3/2	.1894+04	.1750+06
48914.8	I 50	2 2 3/2 - 8P 2 1 3/2	.2733+02	.1577+05
48914.8	I 50	2 2 5/2 - 8P 2 1 3/2	.2733+02	.1419+06
20695.5	I 40	2 2 3/2 - 8P 2 1 3/2	.2146+01	.1835+05
20691.0	I 40	2 2 5/2 - 8P 2 1 3/2	.2146+01	.1474+06
9351.8	I 30	2 2 3/2 - 8P 2 1 3/2	.1419+00NSI	.1170+05
9349.8	I 30	2 2 5/2 - 8P 2 1 3/2	.1420+00NSI	.1056+06

I
IV.MEDIA = 889.0 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 9P 2 1 1/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R.(U.A.)	P.T.(SEG-1)
342630.2	I	9C 2 3 1/2 - 9P 2 1 1/2	1 .3621+04	1 .8030+05
85118.0	I	6S 2 3 1/2 - 9P 2 1 1/2	1 .2356+02	1 .2511+05
37510.4	I	7S 2 3 1/2 - 9P 2 1 1/2	1 .1784+01	1 .2180+05
18216.5	I	6S 2 1 1/2 - 9P 2 1 1/2	1 .2210+00	1 .2477+05
6393.7	I	5S 2 3 1/2 - 9P 2 1 1/2	1 .2314+01	1 .2671+05
3035.8	I	4S 2 3 1/2 - 9P 2 1 1/2	1 .4471+02	1 .1079+06
252565.6	I	7C 2 2 3/2 - 9P 2 1 1/2	1 .3702+04	1 .8968+05
80382.0	I	6C 2 2 3/2 - 9P 2 1 1/2	1 .6209+02	1 .8073+05
16304.6	I	5C 2 2 3/2 - 9P 2 1 1/2	1 .6294+01	1 .8080+05
18043.8	I	4C 2 2 3/2 - 9P 2 1 1/2	1 .8580+00	1 .8863+05
8769.5	I	3C 2 2 3/2 - 9P 2 1 1/2	1 .6924+01	1 .6933+05

IV. MEDIA = 1411.2 NSEC. I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 9P 2 1 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I.P.T.(SEG-1)
340611.2	I 9S	2 0 1/2 - 9P 2 1 3/2	I .3601+04	I .6155+05
54992.8	I 8S	2 0 1/2 - 9P 2 1 3/2	I .2461+02	I .2708+05
17486.0	I 7S	2 0 1/2 - 9P 2 1 3/2	I .1370+01	I .2398+05
13210.6	I 6S	2 0 1/2 - 9P 2 1 3/2	I .2362+00	I .2641+05
8392.5	I 5S	2 0 1/2 - 9P 2 1 3/2	I .2740+01	I .3131+05
3035.6	I 4S	2 0 1/2 - 9P 2 1 3/2	I .4887+02	I .1150+05
291112.1	I 7D	2 2 3/2 - 9P 2 1 3/2	I .3673+04	I .1005+05
291002.1	I 7D	2 2 5/2 - 9P 2 1 3/2	I .3670+04	I .9551+05
80270.3	I 6D	2 2 3/2 - 9P 2 1 3/2	I .6049+02	I .4150+04
80253.6	I 6D	2 2 5/2 - 9P 2 1 3/2	I .6051+02	I .7350+05
36281.8	I 5D	2 2 3/2 - 9P 2 1 3/2	I .6354+01	I .8485+04
36281.8	I 5D	2 2 5/2 - 9P 2 1 3/2	I .6354+01	I .8057+05
16038.2	I 4D	2 2 3/2 - 9P 2 1 3/2	I .8660+00	I .9987+04
15024.7	I 4D	2 2 5/2 - 9P 2 1 3/2	I .8686+00	I .9000+05
8768.1	I 3D	2 2 3/2 - 9P 2 1 3/2	I .7003+01	I .7036+04
8766.3	I 3D	2 2 5/2 - 9P 2 1 3/2	I .7003+01	I .8041+05

I
IV.MEDIA = 1369.3 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 1CP 2 1 1/2

=====									
λ	EN	I	TRANSICION				I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)		
=====									
515178.7	I	105	2 1	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .6097+04 I .3101+05
=====									
121254.3	I	95	2 0	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .4449+02 I .1329+05
=====									
60795.5	I	85	2 0	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .3200+01 I .1142+05
=====									
31388.3	I	75	2 0	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .5736+00 I .1195+05
=====									
16779.3	I	65	2 0	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .9946-01 I .1422+05
=====									
9775.1	I	55	2 0	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .1303-01 I .1671+05
=====									
2793.1	I	45	2 0	1/2	-	1CP	2 1	1/2	I .2941-02 I .7406+05
=====									
421234.5	I	30	2 2	3/2	-	1CP	2 1	1/2	I .6546+04 I .5520+05
=====									
123183.0	I	70	2 2	3/2	-	1CP	2 1	1/2	I .1215+03 I .4389+05
=====									
59340.3	I	60	2 2	3/2	-	1CP	2 1	1/2	I .1422+02 I .4835+05
=====									
31212.7	I	50	2 2	3/2	-	1CP	2 1	1/2	I .2512+01 I .5688+05
=====									
16633.2	I	40	2 2	3/2	-	1CP	2 1	1/2	I .4449+00 I .6527+05
=====									
8422.2	I	30	2 2	3/2	-	1CP	2 1	1/2	I .3945-01 I .4459+05
=====									

I
IV.MEDIA = 2054.1 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 1GP 2 1 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION				I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)	
507176.7	I	10S	2 0 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .6063+04	I .3139+05
131154.7	I	9S	2 3 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .4582+02	I .1374+05
60752.6	I	8S	2 0 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .3966+01	I .1195+05
31576.5	I	7S	2 1 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .6059+00	I .1263+05
15776.6	I	6S	2 0 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .1065+00	I .1523+05
3074.4	I	5S	2 1 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .1428+01	I .1332+05
2993.0	I	4S	2 3 1/2	-	1GP 2 1 3/2	I .3213+02	I .8093+05
428589.7	I	8D	2 2 3/2	-	1GP 2 1 3/2	I .6484+04	I .5551+04
428587.7	I	8D	2 2 5/2	-	1GP 2 1 3/2	I .6479+04	I .4998+05
123107.2	I	7D	2 2 3/2	-	1GP 2 1 3/2	I .1222+03	I .4435+04
122937.6	I	7D	2 2 5/2	-	1GP 2 1 3/2	I .1223+03	I .3995+05
58100.9	I	6D	2 2 3/2	-	1GP 2 1 3/2	I .1435+02	I .4889+04
58292.0	I	6D	2 2 5/2	-	1GP 2 1 3/2	I .1435+02	I .4404+05
31001.5	I	5D	2 2 3/2	-	1GP 2 1 3/2	I .2538+01	I .5752+04
31001.5	I	5D	2 2 5/2	-	1GP 2 1 3/2	I .2538+01	I .5177+05
16530.0	I	4D	2 2 3/2	-	1GP 2 1 3/2	I .4501+00	I .6609+04
16527.0	I	4D	2 2 5/2	-	1GP 2 1 3/2	I .4504+00	I .5955+05
3421.5	I	3D	2 2 3/2	-	1GP 2 1 3/2	I .4000-01NSI	.4523+04
3419.8	I	3D	2 2 5/2	-	1GP 2 1 3/2	I .4003-01NSI	.4076+05

I
IV.MEDIA = 1992.0 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 30 2 2 3/2
=====

λ EN Å		I		TRANSICION		I P.R.(U.A.)		I P.T.(SEG-1)	
11693.4	I	4P	2 1 1/2 - 30	2 2 3/2	I	.9925+02H51	.2096+00		
11772.9	I	4P	2 1 3/2 - 30	2 2 3/2	I	.9963+02H51	.4130+07		

I
IV.MECIA = 39.8 nseg.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 30 2 2 5/2
=====

λ EN Å	TRANSICION	I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)
11776.1	4P 2 1 3/2 - 3D 2 2 5/2	1 .0983+02NS1 .2477+03

I-----I
IV.MEDIA = 40.4 NSEG.I
I-----I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4C 2 2 3/2
=====

λ EN Å		I	TRANSICION				I P.R.(U.A.)		I P.T.(SEG-1)	
17081.4	I	SP	2 1 1/2	-	4C	2 2 3/2	I .0481+03	I .0967+07		
17341.2	I	SP	2 1 3/2	-	4C	2 2 3/2	I .4507+03	I .3040+06		
6938.2	I	4P	2 1 1/2	-	4C	2 2 3/2	I .6425+02	I .6405+04		
6966.1	I	4P	2 1 3/2	-	4C	2 2 3/2	I .2774+02	I .5540+03		

I
V.MEDIA = 231.0 NSEG.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4D C 2 5/2
=====

λ EN Å :		TRANSICION		P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)	
17356.1	I	5P	2 1 3/2 - 4D	2 2 5/2	I .4500+03 I .3504+07
6966.6	I	4P	2 1 3/2 - 4D	2 2 5/2	I .2449-02 I .0930+04

I
IV.MEDIA = 285.2 NSEC.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 50 2 2 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R. (U.A.)	P.T. (SEG-1)
64283.6	I	6P 2 1 1/2 - 50 2 2 3/2	I .1277+04	I .7200+06
64287.5	I	6P 2 1 3/2 - 50 2 2 3/2	I .1285+04	I .1412+06
18233.7	I	5P 2 1 1/2 - 50 2 2 3/2	I .1472+01	I .3198+05
18296.3	I	5P 2 1 3/2 - 50 2 2 3/2	I .1393+01	I .1459+05
5513.8	I	4P 2 1 1/2 - 50 2 2 3/2	I .2491+00	I .4231+06
5833.3	I	4P 2 1 3/2 - 50 2 2 3/2	I .2659+00	I .3044+05
46593.5	I	4F 2 3 5/2 - 50 2 2 3/2	I .6625+00	I .2340+06

I
IV.MEDIA = 504.3 MSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 5D 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R.(U.A.)	IP.T.(SEC-1)
84887.5	I	6P 2 1 3/2 - 5D 2 3 5/2	I .1295+04	I .0513+06
10296.3	I	5P 2 1 3/2 - 5D 2 2 5/2	I .1050+01	I .8930+05
5333.3	I	4P 2 1 3/2 - 5D 2 2 5/2	I .2659+00	I .5428+06
48593.5	I	4F 2 3 5/2 - 5D 2 2 5/2	I .6628+02	I .1115+05
48593.5	I	4F 2 3 7/2 - 5D 2 2 5/2	I .6626+02	I .2020+06

I
IV. MEDIA = 552.4 NSEG. I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6D 2 2 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
159680.6	I	7P 2 1 1/2 - 6D 2 2 3/2	1 .0095+04	1 .3527+06
160836.3	I	7P 2 1 3/2 - 6D 2 2 3/2	1 .0007+04	1 .4719+05
17079.9	I	6P 2 1 1/2 - 6D 2 2 3/2	1 .6055+01	1 .4011+05
17196.3	I	6P 2 1 3/2 - 6D 2 2 3/2	1 .5676+01	1 .7449+04
14296.4	I	5P 2 1 1/2 - 6D 2 2 3/2	1 .1770+03	1 .2648+02
14334.8	I	5P 2 1 3/2 - 6D 2 2 3/2	1 .1894+02	1 .4541+02
5344.5	I	4P 2 1 1/2 - 6D 2 2 3/2	1 .2677+00	1 .5902+08
5361.0	I	4P 2 1 3/2 - 6D 2 2 3/2	1 .2793+00	1 .1224+06
51792.0	I	5F 2 3 5/2 - 6D 2 2 3/2	1 .3137+03	1 .1644+05
28024.6	I	4F 2 3 5/2 - 6D 2 2 3/2	1 .4965+01NS1	1 .0177+05

I
IV.MEDIA = 766.1 NSEG.I
I

VICA MEDIA DEL NIVEL 60 2 2 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(NCG-1)
160903.6	I 7P	2 1 3/2 - 60 2 2 5/2	I .2908+04	I .2809+06
17199.9	I 6P	2 1 3/2 - 60 2 2 5/2	I .5646+01	I .4444+03
14335.4	I 5P	2 1 3/2 - 60 2 2 5/2	I .2111-02	I .2903+07
5361.1	I 4P	2 1 3/2 - 60 2 2 5/2	I .2804+00	I .737++06
91813.9	I 5F	2 3 5/2 - 60 2 2 5/2	I .3140+03	I .7670+04
91813.9	I 5F	2 3 7/2 - 60 2 2 5/2	I .2140+03	I .1566+06
28026.6	I 4F	2 3 5/2 - 60 2 2 5/2	I .4989+01NSI	I .4570+04
28026.6	I 4F	2 3 7/2 - 60 2 2 5/2	I .4989+01NSI	I .6745+05

I
IV.MEDIA = 756.8 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 7C 2 2 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEC-1)
269549.1	I 8P	2 1 1/2 - 7C 2 2 3/2	I .5695+04	I .9749+05
271503.2	I 6P	2 1 3/2 - 7C 2 2 3/2	I .5689+04	I .1900+05
65422.3	I 7P	2 1 1/2 - 7D 2 2 3/2	I .1245+02	I .1984+05
65615.5	I 7P	2 1 3/2 - 7D 2 2 3/2	I .1957+02	I .3720+04
27784.3	I 6P	2 1 1/2 - 7D 2 2 3/2	I .1935+00	I .0418+04
27949.6	I 6P	2 1 3/2 - 7D 2 2 3/2	I .1200+00	I .3761+03
12663.0	I 5P	2 1 1/2 - 7D 2 2 3/2	I .4174+01	I .6942+04
12693.1	I 5P	2 1 3/2 - 7D 2 2 3/2	I .5044+01	I .1068+04
5098.6	I 4P	2 1 1/2 - 7C 2 2 3/2	I .2153+00	I .5404+06
5113.6	I 4P	2 1 3/2 - 7C 2 2 3/2	I .2020+00	I .1129+06
154976.3	I 6F	2 3 5/2 - 7C 2 2 3/2	I .6900+03	I .9710+05
50208.4	I 5F	2 3 5/2 - 7C 2 2 3/2	I .2368+02	I .7580+05
22368.5	I 4F	2 3 5/2 - 7D 2 2 3/2	I .1204+01	I .4482+05

IV.MEDIA = 971.0 NSEC.

VIDA MEDIA DEL NIVEL 70 2 2 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R.(U.A.)	P.T.(SEG-1)
271598.9	I SP	2 1 3/2 - 70 2 2 5/2	.5690+04	.1151+06
65621.1	I 7P	2 1 3/2 - 70 2 2 5/2	.1551+02	.2005+05
27650.6	I 6P	2 1 3/2 - 70 2 2 5/2	.1183+02	.2030+04
12693.3	I 5P	2 1 3/2 - 70 2 2 5/2	.5102+01	.1011+05
5113.7	I 4P	2 1 3/2 - 70 2 2 5/2	.2234+00	.6769+06
155007.5	I 6F	2 3 5/2 - 70 2 2 5/2	.8929+03	.1626+04
155007.5	I 6F	2 3 7/2 - 70 2 2 5/2	.8929+03	.1050+05
50211.6	I 5F	2 3 5/2 - 70 2 2 5/2	.2369+02	.1511+04
50211.6	I 5F	2 3 7/2 - 70 2 2 5/2	.2369+02	.1002+05
22369.1	I 4F	2 3 5/2 - 70 2 2 5/2	.1025+01	.1110+04
22369.1	I 4F	2 3 7/2 - 70 2 2 5/2	.1025+01	.1020+05

I
IV.MEDIA = 559.0 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 8D 2 2 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
420132.7	I 9P	2 1 1/2 - 8C 2 2 3/2	I .1001+05	I .4957+05
423208.7	I 9P	2 1 3/2 - 8C 2 2 3/2	I .1007+05	I .8071+04
105175.7	I 8P	2 1 1/2 - 8C 2 2 3/2	I .3572+02	I .1037+05
105471.9	I 8P	2 1 3/2 - 8C 2 2 3/2	I .3400+02	I .1757+04
47430.9	I 7P	2 1 1/2 - 8C 2 2 3/2	I .9440+00	I .2988+04
47532.4	I 7P	2 1 3/2 - 8C 2 2 3/2	I .8076+00	I .8004+03
23929.4	I 6P	2 1 1/2 - 8C 2 2 3/2	I .1000+02	I .2957+03
23977.8	I 6P	2 1 3/2 - 8C 2 2 3/2	I .4165+02	I .2040+03
11796.8	I 5P	2 1 1/2 - 8C 2 2 3/2	I .4990+01	I .1007+05
11823.0	I 5P	2 1 3/2 - 8C 2 2 3/2	I .5661+01	I .2000+04
4952.2	I 4P	2 1 1/2 - 8C 2 2 3/2	I .1851+00	I .4569+04
4966.4	I 4P	2 1 3/2 - 8C 2 2 3/2	I .1702+00	I .8580+05
241878.8	I 7F	2 3 5/2 - 8C 2 2 3/2	I .1991+04	I .5701+05
81628.7	I 6F	2 3 5/2 - 8C 2 2 3/2	I .6526+03	I .4862+05
38867.8	I 5F	2 3 5/2 - 8C 2 2 3/2	I .6037+01	I .4097+05
19600.5	I 4F	2 3 5/2 - 8C 2 2 3/2	I .4356+00	I .2070+05

I
IV.MEDIA = 1037.4 NSEC.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 8D 2 2 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.Y.(SEG-1)
423405.6	I 9P	2 1 3/2 - 8C 2 2 5/2	I .1007+05	I .5077+05
105484.1	I 6P	2 1 5/2 - 8C 2 2 5/2	I .3386+00	I .1160+05
47534.6	I 7P	2 1 3/2 - 8D 2 2 5/2	I .6185+00	I .3058+04
23978.5	I 6P	2 1 3/2 - 8D 2 2 5/2	I .4478+02	I .1316+03
11823.2	I 5P	2 1 3/2 - 8C 2 2 5/2	I .5738+01	I .1407+05
4966.4	I 4P	2 1 3/2 - 8D 2 2 5/2	I .1707+00	I .5645+06
241943.1	I 7F	2 3 5/2 - 8D 2 2 5/2	I .1994+04	I .3716+04
241943.1	I 7F	2 3 7/2 - 8C 2 2 5/2	I .1994+04	I .5432+05
61636.0	I 6F	2 3 5/2 - 8D 2 2 5/2	I .6531+02	I .2316+04
61636.0	I 6F	2 3 7/2 - 8D 2 2 5/2	I .6531+02	I .4033+05
38869.5	I 5F	2 3 5/2 - 8C 2 2 5/2	I .6243+01	I .2047+04
38869.5	I 5F	2 3 7/2 - 8D 2 2 5/2	I .6240+01	I .4095+05
19800.9	I 4F	2 3 5/2 - 8D 2 2 5/2	I .4659+00NSI	I .1133+04
19800.9	I 4F	2 3 7/2 - 8D 2 2 5/2	I .4659+00NSI	I .2260+05

IV. MEDIA = 1019.9 NSEG. I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 90 2 2 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
517742.0	I	13P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .1645+05	I .2357+05
632201.2	I	13P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .1655+05	I .4641+04
156252.9	I	9P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .6762+02	I .5761+04
156687.4	I	9P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .6457+02	I .1091+04
74367.7	I	3P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .2790+01	I .2290+04
74515.6	I	3P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .2526+01	I .4123+03
39764.7	I	7P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .7511-01	I .3974+03
40036.7	I	7P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .5431-01	I .5715+02
21368.2	I	5P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .2441-01	I .7881+03
21708.7	I	5P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .3172-01	I .2337+03
11272.0	I	5P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .4206-01	I .9914+04
11296.9	I	5P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .4695-01	I .2199+04
4357.4	I	4P 2 1 1/2 - 90 2 2 3/2	I .1267+00	I .3734+06
4371.1	I	4P 2 1 3/2 - 90 2 2 3/2	I .1303+00	I .7616+05
356237.6	I	3F 2 3 5/2 - 90 2 2 3/2	I .3842+04	I .3443+05
123368.1	I	7F 2 3 5/2 - 90 2 2 3/2	I .1419+03	I .3025+05
61768.3	I	6F 2 3 5/2 - 90 2 2 3/2	I .1703+02	I .2922+05
37222.5	I	5F 2 3 5/2 - 90 2 2 3/2	I .2574+01	I .2719+05
15268.0	I	4F 2 3 5/2 - 90 2 2 3/2	I .2033+00	I .1362+05

I
IV.MEDIA = 1573.3 NSEG.I
I

VISA MEDIA DEL NIVEL 9D 2 2 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
922394.3	I	10P 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .1655+05	I .2783+05
153399.9	I	9F 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .6441+02	I .6533+04
74518.4	I	8P 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .2513+01	I .2461+04
40337.5	I	7P 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .5331-01	I .3366+03
21208.7	I	6P 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .3212-01	I .1238+04
11297.0	I	5P 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .4722-01	I .1327+05
4371.1	I	4P 2 1 3/2 - 9D 2 2 5/2	I .1306+00	I .4578+06
356302.3	I	8F 2 3 5/2 - 9D 2 2 5/2	I .3845+04	I .1640+04
356302.8	I	3F 2 3 7/2 - 9D 2 2 5/2	I .3845+04	I .3280+05
123375.8	I	7F 2 3 5/2 - 9D 2 2 5/2	I .1423+03	I .1441+04
123375.8	I	7F 2 3 7/2 - 9D 2 2 5/2	I .1423+03	I .2882+05
61770.7	I	6F 2 3 5/2 - 9D 2 2 5/2	I .1704+02	I .1395+04
61770.7	I	6F 2 3 7/2 - 9D 2 2 5/2	I .1704+02	I .2789+05
33723.1	I	5F 2 3 5/2 - 9D 2 2 5/2	I .2574+01	I .1295+04
33723.1	I	5F 2 3 7/2 - 9D 2 2 5/2	I .2574+01	I .2590+05
18368.1	I	4F 2 3 5/2 - 9D 2 2 5/2	I .2094+00NSI	I .6489+03
18368.1	I	4F 2 3 7/2 - 9D 2 2 5/2	I .2094+00NSI	I .1293+05

I
IV. MEDIA = 1552.2 MSEG. I
I I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 100 2 2 3/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEG-1)
369542.3	I	11P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .2559+05	I .1314+05
376341.0	I	11P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .2575+05	I .2537+04
226572.5	I	10P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .1164+03	I .3379+04
227169.6	I	10P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .1115+03	I .6423+03
109723.7	I	9P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .6197+01	I .1584+04
109932.4	I	9P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .5695+01	I .2895+03
61570.7	I	8P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .4096+00	I .5926+03
61572.1	I	8P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .3444+00	I .9914+02
15949.4	I	7P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .1693+02	I .1230+02
16007.6	I	7P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .1245+03	I .1800+00
20508.7	I	6P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .3701+01	I .28+04
20544.6	I	6P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .4384+01	I .3365+03
10928.7	I	5P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .3240+01	I .8383+04
10951.3	I	5P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .3589+01	I .1945+04
4792.4	I	4P 2 1 1/2 - 100 2 2 3/2	I .9867+01	I .3027+06
4805.7	I	4P 2 1 3/2 - 100 2 2 3/2	I .1013+00	I .6166+05
50131.6	I	9F 2 3 5/2 - 100 2 2 3/2	I .6716+04	I .2153+05
178310.9	I	8F 2 3 5/2 - 100 2 2 3/2	I .2679+03	I .1908+05
92314.1	I	7F 2 3 5/2 - 100 2 2 3/2	I .3665+02	I .1906+05
92675.4	I	6F 2 3 5/2 - 100 2 2 3/2	I .6972+01	I .1933+05
30318.0	I	5F 2 3 5/2 - 100 2 2 3/2	I .1337+01	I .1851+05
17471.1	I	4F 2 3 5/2 - 100 2 2 3/2	I .1075+00	I .8172+04

I
IV. MEDIA = 1982.7 nSEG.I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 100 2 2 5/2

=====

λ	EN	I	TRANSICION				I	P.R.(U.A.)	I	P.T.(SEG-1)
376348.4	I	11P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.2576+05	I	.1951+05
227190.3	I	10P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.1112+03	I	.3843+04
109937.2	I	9P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.5669+01	I	.1729+04
61573.6	I	8P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.3398+00	I	.5870+03
15108.1	I	7P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.9960+04	I	.8644+00
33344.8	I	6P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.4431+01	I	.2041+04
12051.2	I	5P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.3607+01	I	.1113+05
4505.7	I	4P	2 1 3/2	-	100	2 2 5/2	I	.1015+00	I	.3706+06
501932.5	I	9F	2 3 5/2	-	100	2 2 5/2	I	.6722+04	I	.1026+04
501932.5	I	9F	2 3 7/2	-	100	2 2 5/2	I	.6722+04	I	.2051+05
173523.6	I	8F	2 3 5/2	-	100	2 2 5/2	I	.2680+03	I	.9088+03
173523.6	I	8F	2 3 7/2	-	100	2 2 5/2	I	.2680+03	I	.1818+05
52317.5	I	7F	2 3 5/2	-	100	2 2 5/2	I	.3667+02	I	.9081+03
52317.5	I	7F	2 3 7/2	-	100	2 2 5/2	I	.3667+02	I	.1816+05
52376.5	I	6F	2 3 5/2	-	100	2 2 5/2	I	.6969+01	I	.9200+03
52376.5	I	6F	2 3 7/2	-	100	2 2 5/2	I	.6969+01	I	.1840+05
30310.4	I	5F	2 3 5/2	-	100	2 2 5/2	I	.1333+01	I	.9822+03
30310.4	I	5F	2 3 7/2	-	100	2 2 5/2	I	.1338+01	I	.1760+05
17471.2	I	4F	2 3 5/2	-	100	2 2 5/2	I	.1076+00	NSI	.3892+03
17471.2	I	4F	2 3 7/2	-	100	2 2 5/2	I	.1076+00	NSI	.7780+04

 I
 V.MEDIA = 1056.3 NSEG.
 I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4F 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)IP.T.(CEC-1)
137342.6	1 40	2 2 3/2 - 4F 2 3 5/2	1 .8415+03NSI .8415+03
136642.0	1 40	2 2 5/2 - 4F 2 3 5/2	1 .8415+03NSI .8415+03
15172.5	1 30	2 2 3/2 - 4F 2 3 5/2	1 .2041+03NSI .1570+02
15167.2	1 30	2 2 5/2 - 4F 2 3 5/2	1 .2040+03NSI .1100+07

IV.MEDIA = 58.8 NCEG.I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4F 2 3 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	P.T.(SEG-1)
136842.0	I 40	2 2 5/2 - 4F 2 3 7/2	I .8415+03NSI	.9505+05
15167.2	I 30	2 2 5/2 - 4F 2 3 7/2	I .2040+03NSI	.1692+00

I
IV.MEDIA = 58.8 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL SF 2 3 5/2
=====

λ EN Å			TRANSICION			I P.R. (U.A.)	IIP.T. (SEG-1)
217535.3	I	50	2 2 3/2 - SF	2 3 5/2	I	.2024+04	I .5692+05
217535.3	I	50	2 2 5/2 - SF	2 3 5/2	I	.2024+04	I .4080+04
31166.4	I	40	2 2 3/2 - SF	2 3 5/2	I	.2103+03	I .1677+07
31156.0	I	40	2 2 5/2 - SF	2 3 5/2	I	.2103+03	I .1340+06
11025.7	I	30	2 2 1/2 - SF	2 3 5/2	I	.3294+02NSI	.6645+07
11022.9	I	30	2 2 5/2 - SF	2 3 5/2	I	.3294+02NSI	.4745+06

IV.MEDIA = 101.9 NSEG.

VIDA MEDIA DEL NIVEL SF 2 3 7/2
=====

λ EN Å		TRANSICION		I P.R.(U.A.) I P.T.(SEG-1)	
237535.3	I 50	2 2 5/2 - 5F	2 3 7/2	I .2824+04	I .6098+05
31156.0	I 40	2 2 5/2 - 5F	2 3 7/2	I .3103+03	I .3089+07
11022.9	I 30	2 2 5/2 - 5F	2 3 7/2	I .3294+02N51	.7118+07

I
IV. MEDIA = 103.8 NSEC.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6F 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.P.(U.A.)	IF.T.(SEG-1)
389074.7	I 60	2 2 3/2 - 6F 2 3 5/2	I .6583+04	I .0019+05
382681.5	I 60	2 2 5/2 - 6F 2 3 5/2	I .6502+04	I .0167+04
56579.3	I 50	2 2 3/2 - 6F 2 3 5/2	I .2259+03	I .3369+06
56579.3	I 50	2 2 5/2 - 6F 2 3 5/2	I .2259+03	I .2407+05
21953.8	I 40	2 2 3/2 - 6F 2 3 5/2	I .4090+03	I .1074+07
21948.6	I 40	2 2 5/2 - 6F 2 3 5/2	I .4087+03	I .0100+03
9600.4	I 30	2 2 3/2 - 6F 2 3 5/2	I .1141+02NSI	I .3408+07
9598.3	I 30	2 2 5/2 - 6F 2 3 5/2	I .1142+02NSI	I .0471+06
74858.2	I 50	2 4 7/2 - 6F 2 3 5/2	I .1707+02NSI	I .1073+05

I
IV.MEDIA = 181.7 NSEG.I
I

VICA MEDIA DEL NIVEL 6F 2 3 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEG-1)
388681.5	I 60	2 2 5/2 - 6F 2 3 7/2	I .6582+04	I .7244+05
56579.3	I 50	2 2 5/2 - 6F 2 3 7/2	I .3259+03	I .3612+06
21948.6	I 40	2 2 5/2 - 6F 2 3 7/2	I .4927+02	I .1365+07
9598.3	I 30	2 2 5/2 - 6F 2 3 7/2	I .1142+02	I .3736+07
74858.2	I 50	2 4 7/2 - 6F 2 3 7/2	I .1767+02	I .3424+03
74858.2	I 50	2 4 9/2 - 6F 2 3 7/2	I .1787+02	I .1199+05

I
IV.MEDIA = 181.6 NCEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 7F 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R. (U.A.)	P.T. (SEG-1)
601069.5	I	7D 2 2 3/2 - 7F 2 3 5/2	.1070+05	.1075+05
600600.6	I	7D 2 2 5/2 - 7F 2 3 5/2	.1090+05	.1149+04
53576.0	I	6D 2 2 3/2 - 7F 2 3 5/2	.2301+03	.2244+05
53553.2	I	6D 2 2 5/2 - 7F 2 3 5/2	.2494+03	.5077+04
38773.8	I	5D 2 2 3/2 - 7F 2 3 5/2	.6317+02	.2927+06
38773.8	I	5D 2 2 5/2 - 7F 2 3 5/2	.6317+02	.2031+05
18633.6	I	4D 2 2 3/2 - 7F 2 3 5/2	.1992+02	.2015+06
18629.9	I	4D 2 2 5/2 - 7F 2 3 5/2	.1990+02	.5975+05
8906.5	I	3D 2 2 3/2 - 7F 2 3 5/2	.5424+01NSI	.2074+07
5904.6	I	3D 2 2 5/2 - 7F 2 3 5/2	.5425+01NSI	.1400+05
124378.1	I	6G 2 4 7/2 - 7F 2 3 5/2	.8062+02	.1210+05
46566.0	I	5G 2 4 7/2 - 7F 2 3 5/2	.1756+01NSI	.7030+04

I
TV.MEDIA = 201.7 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 7F 2 3 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
500600.6	1	7D 2 2 5/2 - 7F 2 3 7/2	1 .1095+05	1 .1720+05
53553.2	1	6D 2 2 5/2 - 7F 2 3 7/2	1 .2494+03	1 .3515+05
38773.8	1	5D 2 2 5/2 - 7F 2 3 7/2	1 .6317+02	1 .3130+06
18529.9	1	4D 2 2 5/2 - 7F 2 3 7/2	1 .1990+02	1 .8908+06
8904.6	1	3D 2 2 5/2 - 7F 2 3 7/2	1 .5425+01INSI	1 .2324+07
124378.1	1	6G 2 4 7/2 - 7F 2 3 7/2	1 .8062+02	1 .3369+03
124378.1	1	6G 2 4 9/2 - 7F 2 3 7/2	1 .8062+02	1 .1175+05
46566.0	1	5G 2 4 7/2 - 7F 2 3 7/2	1 .1756+01INSI	1 .1598+03
46566.0	1	5G 2 4 9/2 - 7F 2 3 7/2	1 .1756+01INSI	1 .4893+04

I
IV.MEDIA = 381.5 NSEG.1
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 8F 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	P.R.(U.A.)	IP.T.(CSG-1)
363627.0	I	5G 2 2 3/2 - 8F 2 3 5/2	.2269+05	.6003+04
362770.0	I	5G 2 2 5/2 - 8F 2 3 5/2	.2360+05	.6360+03
144306.3	I	7D 2 2 3/2 - 8F 2 3 5/2	.2810+03	.2306+05
144279.3	I	7D 2 2 5/2 - 8F 2 3 5/2	.2803+03	.1001+04
62686.1	I	6G 2 2 3/2 - 8F 2 3 5/2	.7698+02	.8441+05
62675.9	I	6G 2 2 5/2 - 8F 2 3 5/2	.7684+02	.6000+04
32199.3	I	5G 2 2 3/2 - 8F 2 3 5/2	.2694+02	.2100+06
32199.3	I	5G 2 2 5/2 - 8F 2 3 5/2	.2694+02	.1557+05
16968.6	I	4D 2 2 3/2 - 8F 2 3 5/2	.1019+02	.5076+06
16965.5	I	4D 2 2 5/2 - 8F 2 3 5/2	.1018+02	.4005+05
8507.4	I	3D 2 2 3/2 - 8F 2 3 5/2	.3054+01NSI	.1340+07
8505.8	I	3D 2 2 5/2 - 8F 2 3 5/2	.3055+01NSI	.9370+05
75154.1	I	6G 2 4 7/2 - 8F 2 3 5/2	.8390+01	.5705+04
37395.9	I	5G 2 4 7/2 - 8F 2 3 5/2	.4630+00NSI	.2567+04

IV.MEDIA = 415.2 4055.I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 3F, 2 3 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
862770.0	I 2D	2 2 5/2 - 8F 2 3 7/2	I .0268+05	I .0544+04
144279.3	I 7D	2 2 5/2 - 6F 2 3 7/2	I .0903+03	I .0701+05
62675.9	I 6D	2 2 5/2 - 8F 2 3 7/2	I .7684+02	I .9873+05
12199.3	I 5D	2 2 5/2 - 6F 2 3 7/2	I .0694+02	I .2336+06
16965.5	I 4D	2 2 5/2 - 8F 2 3 7/2	I .1019+02	I .6030+06
8505.8	I 3D	2 2 5/2 - 8F 2 3 7/2	I .3095+01NSI	I .1437+07
75154.1	I 6G	2 4 7/2 - 6F 2 3 7/2	I .8396+01	I .1590+03
75154.1	I 6G	2 4 9/2 - 8F 2 3 7/2	I .8396+01	I .3566+04
17395.9	I 5G	2 4 7/2 - 8F 2 3 7/2	I .4638+00NSI	I .7130+02
17395.9	I 5G	2 4 9/2 - 8F 2 3 7/2	I .4638+00NSI	I .2495+04

I
IV.MEDIA = 415.0 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 9F 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R. (U.A.)	I P.T. (SEG-1)
1246727.9	I 90	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .3701+05	I .5159+04
1245954.3	I 90	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .3700+05	I .3001+03
210930.5	I 80	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .3181+03	I .9105+04
210881.6	I 80	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .3168+03	I .6510+03
54886.6	I 70	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .9247+02	I .2924+05
54874.9	I 70	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .9231+02	I .2806+04
51120.3	I 60	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .3414+02	I .6904+05
51113.5	I 60	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .3409+02	I .4908+04
28846.9	I 50	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .1431+02	I .1610+06
28846.9	I 50	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .1431+02	I .1150+05
15989.3	I 40	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .6015+01	I .3977+06
15986.6	I 40	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .6015+01	I .2041+05
8254.0	I 30	2 2 3/2 - 9F 2 3 5/2	I .1910+01	I .3176+06
8252.4	I 30	2 2 5/2 - 9F 2 3 5/2	I .1911+01	I .6060+05
59118.4	I 68	2 4 7/2 - 9F 2 3 5/2	I .0285+01	I .7000+04
12948.2	I 50	2 4 7/2 - 9F 2 3 5/2	I .1055+00	I .1499+04

I
IV.MEDIA = 585.8 ASEG.
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 9F 2 3 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEG-1)
1245954.3	I 90	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .3700+05	I .5037+04
210881.6	I 60	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .3168+03	I .9777+04
54874.9	I 70	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .9231+02	I .3108+05
51113.5	I 60	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .3409+02	I .7389+05
28646.9	I 50	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .1431+02	I .1705+06
15966.6	I 40	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .6015+01	I .4081+06
9252.4	I 30	2 2 5/2 - 9F 2 3 7/2	I .1911+01	I .0841+06
59118.4	I 60	2 4 7/2 - 9F 2 3 7/2	I .2285+01	I .8689+03
59118.4	I 60	2 4 9/2 - 9F 2 3 7/2	I .2285+01	I .3111+04
32948.8	I 50	2 4 7/2 - 9F 2 3 7/2	I .1853+00	I .4165+03
32948.8	I 50	2 4 9/2 - 9F 2 3 7/2	I .1853+00	I .1450+04

I
IV.MEDIA = 585.5 NSEC.
I

VICA MEDIA DEL NIVEL 10F 2 3 5/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
13573.10.7	I	100 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .5704+05	I .3137+04
1598554.7	I	100 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .5703+05	I .2245+03
255586.3	I	90 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .3603+03	I .3769+04
255543.3	I	90 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .3593+03	I .2625+03
136376.6	I	80 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .1102+03	I .1155+05
136556.1	I	80 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .1099+03	I .8327+03
76220.1	I	70 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .4201+02	I .2563+05
76212.5	I	70 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .4195+02	I .1828+04
45161.6	I	50 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .1855+02	I .5441+05
45156.3	I	50 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .1653+02	I .3983+04
26347.9	I	50 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .8643+01	I .1206+06
26347.9	I	50 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .8643+01	I .8617+04
15355.6	I	40 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .3895+01	I .2906+06
15353.1	I	40 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .3893+01	I .2076+05
8181.8	I	30 2 2 3/2 - 10F 2 3 5/2	I .1283+01	INST .6568+06
8180.3	I	30 2 2 5/2 - 10F 2 3 5/2	I .1284+01	INST .4696+05
51292.0	I	50 2 4 7/2 - 10F 2 3 5/2	I .9233+00	I .2002+04
51266.4	I	50 2 4 7/2 - 10F 2 3 5/2	I .9233+01	INST .9544+03

I
IV.MEDIA = 792.1 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 10F 2 3 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
155354.7	I	130 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .5703+05	I .3368+04
255343.3	I	90 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .3593+03	I .4028+04
136556.1	I	30 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .1099+03	I .1249+05
76212.5	I	70 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .4195+02	I .2743+05
45156.3	I	60 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .1853+02	I .5824+05
26347.9	I	50 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .8643+01	I .1293+06
15353.1	I	40 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .3893+01	I .3113+06
3340.3	I	30 2 2 5/2 - 10F 2 3 7/2	I .1284+01NSI	.7044+06
51292.8	I	60 2 4 7/2 - 10F 2 3 7/2	I .9333+00	I .5561+02
51292.0	I	60 2 4 9/2 - 10F 2 3 7/2	I .9333+00	I .1946+04
10366.4	I	50 2 4 7/2 - 10F 2 3 7/2	I .9233-01NSI	.2551+02
30366.4	I	50 2 4 9/2 - 10F 2 3 7/2	I .9233-01NSI	.9279+03

I
IV.MEDIA = 797.8 NSEG.I
I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL SG 2 4 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.H.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
9451726.0	I SF	2 3 5/2 - SG 2 4 7/2	I .2035+04NSI	.5030+00
9451726.0	I SF	2 3 7/2 - SG 2 4 7/2	I .2035+04NSI	.1030+01
90169.4	I 4F	2 3 5/2 - SG 2 4 7/2	I .1241+04NSI	.4152+07
90169.4	I 4F	2 3 7/2 - SG 2 4 7/2	I .1241+04NSI	.1540+06

I
V.MEDIA = 231.9 NSEC.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL SG 2 4 9/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)
9451726.0	I SF	2 3 7/2 - SG 2 4 9/2	I .2035+04NSI .5425+00
40169.4	I 4F	2 3 7/2 - SG 2 4 9/2	I .1041+04NSI .4010+07

I
IV.MEDIA = 231.0 NSEC.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6G 2 4 7/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I	P.P.(U.A.)	IP.F.(SEG-1)
*****	I	6F 2 3 5/2 - 6G 2 4 7/2	I	.6521+04	I .6_30+00
*****	I	6F 2 3 7/2 - 6G 2 4 7/2	I	.6521+04	I .3129-01
73851.4	I	5F 2 3 5/2 - 6G 2 4 7/2	I	.1984+04	I .1069+07
73851.4	I	5F 2 3 7/2 - 6G 2 4 7/2	I	.1984+04	I .3929+05
26089.6	I	4F 2 3 5/2 - 6G 2 4 7/2	I	.1117+03NSI	.1385+07
26089.6	I	4F 2 3 7/2 - 6G 2 4 7/2	I	.1117+03NSI	.5056+05
*****	I	6H 2 5 9/2 - 6G 2 4 7/2	I	.4447+04NSI	.8302-05

I
IV.MEDIA = 396.1 "SEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6G 3 4 9/2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEG-1)
*****	I	6F 2 3 7/2 - 6G 2 4 9/2	I .6521+04	I .6321+00
73851.4	I	5F 2 3 7/2 - 6G 2 4 9/2	I .1984+04	I .1189+07
26089.6	I	4F 2 3 7/2 - 6G 2 4 9/2	I .1117+04	I .1416+07
*****	I	6H 2 5 9/2 - 6G 2 4 9/2	I .4447+04	I .1455+06
*****	I	6H 2 5 9/2 - 6G 2 4 9/2	I .4447+04	I .7357+05

I
IV.MEDIA = 396.1 NSEC.
I

-271-

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6H 2 5 9/2
=====

λ EN Å		I	TRANSICION		I P.R.(U.A.)-P.T.(SEG-1)	
74444.1	I	SG	2 4 7/2 - 6H	2 5 9/2	I .3698+04NSI	.1514+07
74444.1	I	SG	2 4 9/2 - 6H	2 5 9/2	I .3698+04NSI	.3669+05

I
IV.MEDIA = 625.7 NSEC.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 6H C 51#13
=====

```
=====
λ EN Å  TRANSICION  I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)
=====
74444.1 I 5G 2 4 9/2 - 6H 2 5 1/2 I .3608+04NSI .1871+07
=====
```

```
I-----I
IV. MEDIA = 605.7 NSEG.I
I-----I
```

POTASIO IONIZADO, KII

A continuación se reúnen todas las probabilidades de transición permitidas por las reglas de selección (sección 5.3) entre los niveles conocidos del ión K^+ , por el procedimiento descrito en el capítulo 5 de esta Memoria, designándose a los niveles mediante los correspondientes números cuánticos según el esquema:

$$(2S_1+1) L_1 J_1 \quad n_2 l_2 \quad [K] J$$

correspondiente al acoplamiento jK y que, en las tablas, se escriben:

$$n l_2 \quad J_1 \quad K \quad J$$

excepto el estado fundamental, que, describiéndose en acoplamiento LS (sección 5.2), es un estado 3^1S_0 , escrito como 150 en las tablas.

Respecto de la expresión de los valores numéricos de las probabilidades de transición, se aplica la explicación añadida en la presentación de los resultados para el KI, en este mismo Apéndice.

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4S (1/2) (1/2) 1
=====

EN I I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)IP.F.(SES-1)
6JE.7 I	ISO - 4S 1/2(1/2) 1	I .6574-71N4I .5515-09

I
IV.MEDIA = 1.3 NSES.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL SS 1 1/2 (1/2) C
=====

λ EN Å I		TRANSICION		I P.R.(U.A.)IP,I.(SEG-1)	
4056.2	I	4P 1/2 (1/2) 1 - SS 1/2 (1/2) 1	I	.7274+01	I .7375+08
1924.1	I	4P 1/2 (3/2) 1 - SS 1/2 (1/2) 0	I	.6625+01	I .1423+09
I					
IV-MEDIA = 4.5 NSEG.I					
I					

VIDA MEDIA DEL NIVEL SS (1/2) (1/2) 1
=====

EN I I		TRANSICION		I P.P.(U,A.)IP.I.(SES-1)	
4016.6	I	4P	1/2(1/2) 1 - SS 1/2(1/2) 1 I .6996+01 I .4853+08		
455.1	I	ISU	- SS 1/2(1/2) 1 I .1022-01VAI .1347+09		
4940.1	I	4P	1/2(1/2) 2 - SS 1/2(1/2) 1 I .1103+02 I .2059+08		
3879.7	I	4P	1/2(1/2) 1 - SS 1/2(1/2) 1 I .6390+01 I .2463+08		
3943.7	I	4P	1/2(1/2) 2 - SS 1/2(1/2) 1 I .6390+01 I .2463+08		

I
IV. MEDIA = 2.5 vSES. I
I

-277-

=====

VICIA MEDIA DEL NIVEL 4P (1/2) (1/2) 0

=====

=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I 2.2.(0,4.)10.7.(523-1)
3531.7	I	4S 1/2 (1/2) 1 - 4P 1/2 (1/2) 0	I .1257+02 I .2785+09

=====

I

IV. MEDIA = 4.3 4523.1

I

=====

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (1/2) (1/2) 1
=====

λ EN Å		I		TRANSICION				I P, P, (U, A,) IP, T, (SE3-1)						
4732.4	I	4S	1/2	1/2	3	-	4P	1/2	1/2	1	1	.1393+02	I	.4753+02
4824.2	I	4S	1/2	1/2	1	-	4P	1/2	1/2	1	1	.1392+02	I	.4323+02

I
IV. MEDIA = 7.6 NSE3.1
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL $4p \ 1 \ 1/2 \ 1 \ 1/2 \ 1$
 =====

λ	EN	A	I	TRANSICION	I	P.P.(J,L,I)IP,I.(Sec-1)
9130.4	I	4S	1/2(1/2)	2 - 4P 1/2(3/2)	1	I .1786+02 I .4840+08
4399.4	I	4S	1/2(1/2)	1 - 4P 1/2(3/2)	1	I .1393+02 I .3745+08

I
 IV. MEDIA = 3.2 nsec.I
 I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (1/2) (3/2) 2

λ EN Å		TRANSICION		I P.R.(J,A.)		IP,T.(SES-1)	
4217.3	I	4S 1/2(1/2) 1 - 4P 1/2(3/2) 2	I	.1394+22	I	.1175+09	
IV.MEDIA =		8.5 NSES.I					

VIDA MEDIA DEL NIVEL NO (1/2)(3/2) 1

A EN I I		TRANSICION		I P.2.(U,A.)IP.T.(S23-1)	
3731.3	I	4P	1/2(1/2) 1 - 4D	1/2(3/2) 1	I .2006+02 I .4069+06
3527.6	I	4P	1/2(1/2) 3 - 4D	1/2(3/2) 1	I .2943+02 I .1512+09
448.2	I	ISD	- 4D	1/2(3/2) 1	I .1210+21NAI .4864+10
2931.6	I	4P	1/2(3/2) 1 - 4D	1/2(3/2) 1	I .1904+02 I .4165+08
2938.4	I	4P	1/2(3/2) 2 - 4D	1/2(3/2) 1	I .1969+02 I .3334+07

I
IV.MEDIA = .2 4563.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4S (3/2) (3/2) 1

λ CN A I		TRANSICION		I P.R.(U.A.)IP.Y.(SEG-1)	
612.6	I	ISC	- 4S 3/2(3/2) 1	I .7095-01NAI	.5613-09

I
IV.MEDIA = 1.8 HSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 5S (3/2) (3/2) 1
=====

λ EN Å		I		TRANSICION				I P.R.(U.A.)		IP.T.(SEG-1)	
4306.5	I	4P	3/2(1/2)	0 -	5S	3/2(3/2)	1	I	.7835+01	I	.2208+08
469.5	I		1S0	-	5S	3/2(3/2)	1	I	.7597-02NAI		.2650+09
3927.5	I	4P	3/2(3/2)	1 -	5S	3/2(3/2)	1	I	.6132+01	I	.5696+08
4026.0	I	4P	3/2(3/2)	2 -	5S	3/2(3/2)	1	I	.6570+01	I	.1133+08
3801.2	I	4P	3/2(5/2)	2 -	5S	3/2(3/2)	1	I	.5579+01	I	.1029+09
3357.5	I	4P	3/2(1/2)	1 -	5S	3/2(3/2)	1	I	.3734+01	I	.1111+08

I
IV.MEDIA = 2.1 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 5S (3/2) (3/2) 2
=====

λ EN Å I		TRANSICION		I P.R.(U.A.) I P.T.(SEG-1)	
3992.9	I	4P 3/2(3/2) 1 - 5S 3/2(3/2) 2	I .6544+01	I .6942+07	
4094.6	I	4P 3/2(3/2) 2 - 5S 3/2(3/2) 2	I .6998+01	I .6195+08	
3818.7	I	4P 3/2(5/2) 3 - 5S 3/2(3/2) 2	I .5778+01	I .9810+08	
3862.5	I	4P 3/2(5/2) 2 - 5S 3/2(3/2) 2	I .5969+01	I .6995+07	
3405.2	I	4P 3/2(1/2) 1 - 5S 3/2(3/2) 2	I .4042+01	I .3457+08	

I
IV.MEDIA = 4.8. NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (3/2) (1/2) 0
=====

A EN A I		TRANSICION				I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)			
3768.6	I	4S	3/2(3/2)	1 - 4P	3/2(1/2)	0	I .1391+Q2 I .1755+C9
3956.3	I	3D	3/2(1/2)	1 - 4P	3/2(1/2)	0	I .2670+Q1NAI .1456+Q8

I
IV.MEDIA = 5.3 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (3/2) (1/2) 1
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEG-1)
4830.6	I	4S 3/2(3/2) 2 - 4P 3/2(1/2) 1	I .1378+02	I .6879+08
5007.2	I	4S 3/2(3/2) 1 - 4P 3/2(1/2) 1	I .1396+02	I .1251+08
5471.6	I	3D 3/2(3/2) 2 - 4P 3/2(1/2) 1	I .3717+01NAI	.6385+07
5057.6	I	3D 3/2(1/2) 0 - 4P 3/2(1/2) 1	I .3213+01NAI	.2796+07
5344.1	I	3D 3/2(1/2) 1 - 4P 3/2(1/2) 1	I .3565+01NAI	.5258+07

I
IV.MEDIA = 10.4 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (3/2) (3/2) 1
=====

λ CM	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	I P.T.(SEG-1)
3996.1	I	4S 3/2(3/2) 2 - 4P 3/2(3/2) 1	I .1384+02	I .2440+08
4116.2	I	4S 3/2(3/2) 1 - 4P 3/2(3/2) 1	I .1406+02	I .1135+09
6248.3	I	3D 3/2(5/2) 2 - 4P 3/2(3/2) 1	I .5787+01	I .1009+08
4425.0	I	3D 3/2(3/2) 2 - 4P 3/2(3/2) 1	I .3130+01	I .1301+07
4150.3	I	3D 3/2(1/2) 0 - 4P 3/2(3/2) 1	I .2682+01	I .8444+06
4341.2	I	3D 3/2(1/2) 1 - 4P 3/2(3/2) 1	I .2994+01	I .4119+06

I
IV.MEDIA = 6.6 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (3/2) (3/2) 2
=====

λ EN Å I		TRANSICION				I P.R.(U.A.)IP.T.(SEG-1)	
3899.0	I	4S	3/2(3/2) 2 -	4P	3/2(3/2) 2	I .1380+02	I .1415+09
4013.3	I	4S	3/2(3/2) 1 -	4P	3/2(3/2) 2	I .1404+02	I .1466+08
6014.1	I	3D	3/2(5/2) 2 -	4P	3/2(3/2) 2	I .5654+01NAI	.7373+06
4306.2	I	3D	3/2(3/2) 2 -	4P	3/2(3/2) 2	I .3039+01NAI	.7402+07
4226.8	I	3D	3/2(1/2) 1 -	4P	3/2(3/2) 2	I .2906+01NAI	.1299+07

I
IV.MEDIA = 6.0 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (3/2) (5/2) 2

λ EN Å		I		TRANSICION				I P.R.(U.A.)		I P.T.(SEG-1)	
4135.9	I	4S	3/2(3/2) 2 - 4P	3/2(5/2) 2	I	.1386+02	I	.1323+08			
4264.6	I	4S	3/2(3/2) 1 - 4P	3/2(5/2) 2	I	.1408+02	I	.1103+09			
6596.8	I	3D	3/2(5/2) 2 - 4P	3/2(5/2) 2	I	.5961+01	NAI	.2356+07			
6309.1	I	3D	3/2(7/2) 3 - 4P	3/2(5/2) 2	I	.5618+01	NAI	.1209+08			
4597.0	I	3D	3/2(3/2) 2 - 4P	3/2(5/2) 2	I	.3251+01	NAI	.4520+05			

I
IV.MEDIA = 7.2 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 4P (3/2) (5/2) 3

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.1.(SEG-1)
4187.3	I	4S 3/2(3/2) 2 - 4P 3/2(5/2) 3	I .1387+02	I .1276+09
6728.7	I	3D 3/2(5/2) 2 - 4P 3/2(5/2) 3	I .6021+01NAI	.1144+06
6429.6	I	3D 3/2(7/2) 3 - 4P 3/2(5/2) 3	I .5676+01NAI	.4120+06
4660.7	I	3D 3/2(3/2) 2 - 4P 3/2(5/2) 3	I .3293+01NAI	.4393+06

I
IV.MEDIA = 7.8 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 3D (3/2) (1/2) I
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
607.9	I	ISC - 3D 3/2 (1/2) I	.1135+01NAI	.1829+11

I	I
IV.MEDIA =	.1 NSEG.I
I	I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 40 (3/2) (1/2) 1
=====

λ EN Å		I		TRANSICION				I P.R.(U.A.)		I P.T.(SEG-1)	
3901.2	I	4P	3/2(1/2)	Q	-	40	3/2(1/2)	I	.3934+02	I	.7457+08
3587.6	I	4P	3/2(3/2)	1	-	40	3/2(1/2)	I	.3478+02	I	.8478+07
464.2	I		ISC		-	40	3/2(1/2)	I	.3580-01NAI		.1295+10
3669.7	I	4P	3/2(3/2)	2	-	40	3/2(1/2)	I	.3601+02	I	.4100+08
3105.9	I	4P	3/2(1/2)	1	-	40	3/2(1/2)	I	.2721+02	I	.2044+09

I
IV.MEDIA = .6 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 40 (3/2) (3/2) 2
=====

λ EN Å	I	TRANSICION	I P.R.(U.A.)	IP.T.(SEG-1)
3530.5	I	4P 3/2(3/2) 1 - 40 3/2(3/2) 2	I .3362+02	I .1651+08
3609.9	I	4P 3/2(3/2) 2 - 40 3/2(3/2) 2	I .3485+02	I .1441+09
3393.6	I	4P 3/2(5/2) 3 - 40 3/2(3/2) 2	I .3146+02	I .1522+08
3428.2	I	4P 3/2(5/2) 2 - 40 3/2(3/2) 2	I .3201+02	I .1073+07
3063.0	I	4P 3/2(1/2) 1 - 40 3/2(3/2) 2	I .2606+02	I .1531+09

I
IV.MEDIA = 3.0 NSEG.I
I

VIDA MEDIA DEL NIVEL 40 (3/2) (5/2) 3
=====

λ EN Å		I		TRANSICION				I P.R.(U, A,) I P. T. (SE3-1)					
3221.5	I	4P	3/2	3/2	2 -	40	3/2	5/2	3	I	.2424+02	I	.2057+09
3098.1	I	4P	3/2	5/2	3 -	40	3/2	5/2	3	I	.2111+02	I	.8632+08
3075.9	I	4P	3/2	5/2	2 -	40	3/2	5/2	3	I	.2161+02	I	.4299+07

I
IV.MEDIA = 3.4 NSEG.I
I

-295-

VIDA MEDIA DEL NIVEL 40 (3/21 7/21) 3
=====

λ	EN	TRANSICION	I P.P.(U.A.)	[P.T.1SEG-1
1101.4	4P	3/21 5/21 3 - 40 3/21 7/21 3	I .2593+02	I .1543+08
1101.4	4P	3/21 5/21 3 - 40 3/21 7/21 3	I .2551+02	I .3060+09

V.MEDIA = 3.1 NSEG.I

APENDICE III

Cálculo de vidas medias con consideración de las
transiciones inducidas por la radiación térmica

VIDAS MEDIAS A T \neq OK

En el curso del presente trabajo se ha desarrollado un programa, some ramente presentado en el capítulo 6 de esta Memoria, que solicita los da tos, realiza los cálculos e imprime los resultados necesarios para la ob tención de las vidas medias de los niveles atómicos, expresados en nota ción LS o JK, teniendo en cuenta las transiciones inducidas por la radia ción térmica ambiental (sección 6.3), pudiendo asimismo grábar los da tos en disco o leerlos de este soporte. La temperatura ambiente del vapor o gas se introduce, en grados Kelvin, por medio de una sentencia DATA incor porada en el programa.

El objeto del programa es substituir la expresión de cálculo de la vida media τ de un nivel a partir de las probabilidades de transición de las descendentes con origen en ese nivel:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{n'} A_{nn'} \quad [A1]$$

válida para T = OK, por la expresión (437):

$$\frac{1}{\tau^*} = \sum_{n'} A_{nn'} (\bar{n}+1) + \sum_{n''} \frac{g_{n''}}{g_n} A_{n''n} (\bar{n}) = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau^b} \quad [A2]$$

que proporciona la inversa de la vida media corregida, τ^* , como suma de las inversas de la vida media correspondiente a las emisiones espontánea e inducida, τ , y de un parámetro que da cuenta de la absorción inducida, τ^b , funciones a su vez de las probabilidades de transición de las descen dentes que tienen por origen y por final, respectivamente, al nivel de in terés, $A_{nn'}$ y $A_{n''n}$, de la frecuencia de la correspondiente transición y de la temperatura a través de

$$\bar{n} = 1/(e^{h\nu/kT} - 1) \quad [A3]$$

siendo h la constante de Planck y k la de Boltzmann. El factor g_i , en la ecuación [A2], representa el peso estadístico o degeneración del nivel i.

KI

La aplicación del programa desarrollado para la obtención de las vidas medias de niveles atómicos con consideración de las transiciones térmicamente inducidas al cálculo de las vidas medias de los niveles conocidos de $n \leq 10$ del KI, utilizando las probabilidades de transición calculadas en este trabajo (Apéndice II), proporciona la salida incorporada en la página siguiente, cuya última columna indica, en nanosegundos, la vida media τ^* de la ecuación [A2].

	NIVEL	ENERGIA	T	TS	T*
1	4S 1/2	0.00	0.00*****		
2	5S 1/2	21024.35	44.93	5529311.93	44.93
3	4S 1/2	27450.49	90.04	33675.97	99.92
4	7S 1/2	30274.23	145.70	4634.04	141.47
5	6S 1/2	31745.37	277.40	3799.73	259.53
6	9S 1/2	32649.35	430.09	3324.46	390.82
7	10S 1/2	33214.22	629.94	3453.46	532.04
8	4P 1/2	12935.17	26.93*****		26.93
9	4P 3/2	13042.88	26.55*****		26.55
10	5P 1/2	24701.33	119.69	437613.34	119.66
11	5P 3/2	24720.14	115.87	439911.53	115.84
12	6P 1/2	28999.27	287.64	13573.16	291.47
13	6P 3/2	29007.71	279.72	15254.64	274.48
14	7P 1/2	31069.90	530.86	4939.76	479.35
15	7P 3/2	31074.40	515.96	5890.22	474.40
16	8P 1/2	32227.44	945.39	3713.39	699.62
17	8P 3/2	32230.11	822.25	4535.94	696.07
18	9P 1/2	32940.21	1236.86	3603.50	920.31
19	9P 3/2	32941.94	1203.77	4463.75	948.09
20	10P 1/2	33410.23	1710.66	4303.50	1224.08
21	10P 3/2	33414.39	1467.04	5555.20	1282.26
22	3D 5/2	21534.69	40.37	15342030.86	40.37
23	3D 3/2	21536.99	39.85	14663719.72	39.85
24	4D 5/2	27397.08	285.07	47493.37	283.37
25	4D 3/2	27398.15	280.93	47588.06	279.29
26	5D 5/2	30185.74	574.07	14296.52	551.91
27	5D 3/2	30185.74	576.05	14701.19	554.33
28	6D 5/2	31695.99	725.78	8599.31	649.29
29	6D 3/2	31696.15	734.32	9826.11	677.92
30	7D 5/2	32598.30	896.12	7245.26	797.49
31	7D 3/2	32598.43	907.47	7331.45	807.52
32	8D 5/2	33178.12	1116.75	7293.14	969.45
33	8D 3/2	33178.23	1131.06	7284.32	979.04
34	9D 5/2	33572.06	1392.37	10094.63	1223.60
35	9D 3/2	33572.11	1408.72	9938.99	1233.84
36	10D 5/2	33851.55	1893.92	15216.26	1684.29
37	10D 3/2	33851.59	1919.20	14043.05	1689.45
38	4F 5/2	28127.85	58.74	89794.89	58.70
39	4F 7/2	28127.85	58.73	84406.96	58.69
40	5F 5/2	30606.73	108.53	22520.53	109.04
41	5F 7/2	30606.73	108.56	21807.66	108.02
42	6F 5/2	31953.17	190.70	30611.97	179.64
43	6F 7/2	31953.17	190.64	29023.60	179.52
44	7F 5/2	32764.80	279.30	24514.99	274.15
45	7F 7/2	32764.80	279.18	23511.95	275.91
46	8F 5/2	33291.40	410.47	24727.64	403.74
47	8F 7/2	33291.40	410.28	23724.95	403.31
48	9F 5/2	33652.32	577.46	28243.61	565.89
49	9F 7/2	33652.32	577.21	27091.52	565.17
50	10F 5/2	33910.42	784.65	67491.27	773.63
51	10F 7/2	33910.42	784.30	61944.29	774.49
52	5G 7/2	30617.31	231.79	27508.84	229.85
53	5G 9/2	30617.31	231.79	27434.70	229.85
54	6G 7/2	31960.80	393.31	66973.64	391.01
55	6G 9/2	31960.80	393.18	63731.80	390.77
56	6H 9/2	31960.60	595.63	44062.73	597.68
57	6H11/2	31960.60	595.52	42527.29	597.29

KII

La aplicación al cálculo de las vidas medias de los niveles conocidos de $n \leq 10$ del KII del programa desarrollado para la obtención de estos parámetros de los niveles atómicos con consideración de las transiciones térmicamente inducidas, utilizando las probabilidades de transición calculadas en este trabajo (Apéndice II), proporciona las salidas incorporadas en la página siguiente, cuya última columna tiene el mismo significado indicado para la tabla de la página anterior. Como se justifica en la sección 6.2 - de esta Memoria, la influencia de los fotones térmicos ambientales sobre - las transiciones entre niveles energéticos tan distantes como los del diagrama del KII es insignificante en todos los casos.

J DEL TERMINO "PADRE": 1/2

	NIVEL	ENERGIA	T	TE	T*
1	3P (1/2) 0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	4S (1/2) 0	165149.50	0.00*****		
3	4S (1/2) 1	166461.50	1.81*****		1.81
4	5S (1/2) 0	214727.00	4.51*****		4.51
5	5S (1/2) 1	215019.80	2.42*****		2.42
6	4P (3/2) 1	189243.70	8.16*****		8.16
7	4P (3/2) 2	189661.70	8.51*****		8.51
8	4P (1/2) 1	190134.80	7.64*****		7.64
9	4P (1/2) 0	194776.10	4.81*****		4.81
10	4D (3/2) 1	223124.10	0.19*****		0.19

J DEL TERMINO "PADRE": 3/2

	NIVEL	ENERGIA	T	TE	T*
1	3P (1/2) 0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	4S (3/2) 2	162507.00	0.00*****		
3	4S (3/2) 1	163237.00	1.78*****		1.78
4	5S (3/2) 2	212575.30	4.79*****		4.79
5	5S (3/2) 1	212992.90	2.13*****		2.13
6	4P (1/2) 1	183203.40	10.45*****		10.45
7	4P (5/2) 3	186388.50	7.78*****		7.78
8	4P (5/2) 2	186685.60	7.25*****		7.25
9	4P (3/2) 1	187531.10	6.64*****		6.64
10	4P (3/2) 2	188154.40	6.04*****		6.04
11	4P (1/2) 0	189772.00	5.26*****		5.26
12	3D (3/2) 0	163436.30	0.00*****		
13	3D (3/2) 1	164496.10	0.05*****		0.05
14	3D (3/2) 2	164932.30	0.00*****		
15	3D (7/2) 3	170835.40	0.00*****		
16	3D (5/2) 2	171526.90	0.00*****		
17	4D (1/2) 1	215404.90	0.62*****		0.62
18	4D (3/2) 2	215855.80	3.03*****		3.03
19	4D (7/2) 2	217726.40	3.11	0.00	3.11
20	4D (5/2) 3	219196.20	3.37	0.00	3.37

302

APENDICE IV

Purificación de metales alcalinos por destilación
molecular

PURIFICACION DE METALES ALCALINOS POR DESTILACION MOLECULAR

En el presente Apéndice se recoge un trabajo (289) realizado como con
tribución a la labor del Grupo al que pertenece el autor de la presente Me
moria del que es oportuno dejar una información directa aquí, teniendo en
cuenta la importancia que los criterios y medios de purificación de los me
tales alcalinos tienen en todo trabajo que se haga con ellos y que, desde
luego, han tenido en la parte experimental del descrito en ella.

PURIFICACION DE METALES ALCALINOS POR DESTILACION MOLECULAR

POR

A. MARTIN

Sección de Física Atómica y Molecular de la
Junta de Energía Nuclear

Recibido el 12 de abril de 1978
Versión definitiva el 28 de junio de 1978

RESUMEN.—En el presente trabajo se expone el desarrollo y funcionamiento de una instalación de laboratorio para la purificación de metales alcalinos por destilación molecular. Con ella se han obtenido reductos perfectamente estancos conteniendo diversas muestras de tales metales y una presión interior de gas inerte comprendida entre 1 y 20 torr, conservándose indefinidamente la pureza del metal y, por tanto, la presión en el interior del reducto.

SUMMARY.—The present work shows the development and operation of a laboratory installation for the purification of alkali metals by molecular distillation. Perfectly sealed redoubts containing different samples of such metals and an internal pressure of inert gas between 1 and 20 torr was obtained with it. The purity of metal and, hence, the pressure inside the redoubt was conserved.

INTRODUCCION

La destilación molecular, tanto aplicada a la separación y purificación de compuestos orgánicos termolábiles (1), donde encontró su primera aplicación, como a la de metales (2), generalmente con fines industriales, ha sido objeto desde hace muchos años de excelentes recapitulaciones (1-4), no faltando tampoco descripciones de diferentes aparatos diseñados para aplicaciones particulares de esta técnica tan versátil, cuya utilización con fines diversos requiere condiciones extremadamente peculiares (5-20). Entre los aparatos diseñados con fines industriales para la destilación en vacío de metales alcalinos destaca el desarrollado por Horsley (21), no habiéndose encontrado otro a escala de laboratorio que el muy sencillo y limitado de Ward y Sowards (22) para preparar pequeñas ampollas selladas al aire. En este trabajo mostraremos el desarrollo y funcionamiento de una instalación inicialmente concebida para el llenado de ampollas de vidrio con muestras de metales alcalinos virtualmente exentos de sus principales impurezas (H_2 y óxidos), aunque fácilmente modificable para cualquier otro tipo de recolección de estos metales en estado puro a escala de laboratorio, considerando la similitud conceptual con el aparato semiindustrial de Horsley (21). Asimismo, los conceptos básicos que informan su diseño se han mostrado aplicables a operaciones similares con continentes de acero inoxidable mantenidos bajo vacío dinámico.

La destilación molecular

Como es sabido, destilación molecular es la denominación que se da a una secuencia de procesos de evaporación y condensación por vía irreversible, lo que la diferencia esencialmente de la destilación ordinaria o a presión reducida, en que los cambios de fase transcurren en equilibrio de líquido y vapor. La irreversibilidad de la secuencia se logra disminuyendo la distancia entre la superficie de evaporación y la de condensación hasta hacerla menor que el recorrido libre medio de las moléculas cuya evaporación-condensación se pretende, pero este recorrido libre medio es función, para una especie química dada, de la temperatura y de la presión:

$$\lambda = \frac{kT}{4\sqrt{2}\pi r^2 P_{\mu b}} \quad [1]$$

siendo k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, r el radio molecular (en cm), y $P_{\mu b}$ la presión (en μ bar) (23), por lo que la separación máxima para que se produzca destilación molecular aumentará, en principio, al disminuir la presión, pero no indefinidamente, puesto que el efecto colisional del gas residual sobre el recorrido libre medio de las moléculas llega a ser despreciable frente a la presión de vapor de la sustancia que destila.

La velocidad de evaporación ideal en un tal proceso irreversible viene dada por la expresión de Langmuir:

$$m = 5,83 \cdot 10^{-3} p_v \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad [2]$$

donde m es la cantidad de substancia evaporada en $g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$, M la masa molecular y p_v la presión de vapor (en torr) de la substancia en cuestión a la temperatura absoluta T (24).

La velocidad de condensación, por su parte, aumenta al disminuir la temperatura del condensador, dependiendo en definitiva la velocidad de destilación del gradiente de temperatura entre las superficies de evaporación y condensación.

Las dos acciones tendientes a aumentar la velocidad de destilación, la aproximación de las superficies en que tienen lugar los cambios de fase y el aumento del gradiente de temperatura entre ellas, se limitan mutuamente, sin embargo, por lo que se hace necesario establecer un compromiso entre ambas. En general, se llega a la conclusión confirmada por la experiencia de que la distancia entre las superficies deja de ser un factor importante cuando es inferior al recorrido libre medio de las moléculas (1), debiendo establecerse como temperatura de evaporación la mayor compatible con la estabilidad de la substancia, y en todo caso superior a aquella a la que correspondería como presión de vapor la presión residual en el reductor de la destilación (condición sin la cual no cabría hablar de verdadera destilación molecular, por la influencia de las colisiones con las moléculas de este gas residual), y como temperatura de condensación la más baja posible, compatible con el estado si la condensación se desea realizar al líquido¹.

En cuanto a la presión residual, la ecuación [2] muestra que la velocidad de evaporación no depende de ella, que únicamente interviene en la velocidad de destilación a través de la de condensación, al ser el camino libre medio de las moléculas destilantes función de la misma (ec. [1]). Pero, como ya hemos dicho, la influencia de la presión se hace despreciable al serlo frente a la presión de vapor del destilante a la temperatura de operación, ya que entonces las colisiones entre moléculas destilantes y moléculas del gas residual son insignificantes frente a las colisiones entre las moléculas destilantes, por lo que la reducción de la presión por debajo de la centésima parte de la presión de vapor no mejora sensiblemente la velocidad de destilación. Ha de tenerse asimismo muy en cuenta que el recorrido libre medio depende realmente de la presión existente entre las superficies de evaporación y condensación, que puede ser muy diferente de la presión residual medida en otro punto de la instalación, de lo que se deduce que esta distancia no puede ser indefinidamente reducida (en la práctica, no debe ser inferior a unos dos centímetros), a fin de que se pueda establecer entre las superficies una presión y un gradiente favorables al traslado rápido y sin colisiones entre ellas de las moléculas destilantes.

Desde luego, la única forma de mantener la presión residual durante la destilación consiste en realizar ésta bajo vacío dinámico, a fin de eliminar continuamente el efecto de las fugas y de las impurezas volátiles, lo que puede exigir el cálculo de un sistema de vacío de capacidad suficiente y un diámetro asimismo suficiente en las conducciones, para evitar gradientes de presión indeseables entre el sistema de vacío y el de destilación.

Los metales alcalinos

La figura 1 muestra la dependencia de la presión de vapor de los metales alcalinos con la temperatura. En ella se señalan también los puntos triples, correspondientes a la temperatura de fusión, en que coexisten las fases gaseosa, líquida y sólida en equilibrio.

El conocimiento de estas funciones es, naturalmente, imprescindible para el correcto establecimiento de las condiciones conducentes al tipo de destilación deseado. Así, si se pretende que la evaporación del metal tenga lugar desde su estado sólido, bastará con operar por debajo de su presión de vapor en el punto triple, mientras que si se desea forzar la fusión para realizar la evaporación desde la fase líquida, hemos de emplear necesariamente presiones superiores a ésta, con las consiguientes elevaciones de temperatura. En general, pues, se muestra como preferible la sublimación, puesto que permite emplear temperaturas más bajas, pero ésta sólo será realmente recomendable cuando el metal que se pretenda destilar presente una superficie suficientemente limpia y exenta de películas de compuestos como sus óxidos, que constituyen una barrera muy importante que el metal vaporizado debe romper para salir al exterior, o difundir a su través, siendo entonces esta lenta velocidad de difusión la que determina la de destilación.

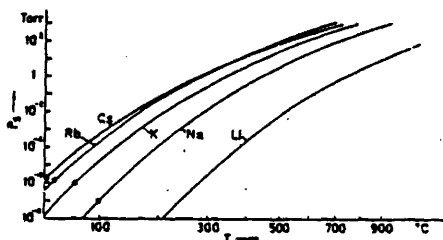


Figura 1
Presión de vapor (torr) de los metales alcalinos en función de la temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Montaje

Una de las líneas de trabajo de la Sección de Física Atómica y Molecular de la I.E.N. consiste en la medida de las vidas medias de los estados atómicos excitados de los metales alcalinos, medida que puede realizarse de forma selectiva mediante la excitación con un láser pulsado de colorante de los átomos contenidos en una ampolla de vidrio herméticamente sellada con una presión interior

¹ De la ecuación [2] se deduce que el aumento de la temperatura de evaporación conduce también a una disminución del recorrido libre medio de las moléculas, pero este efecto está sobradamente compensado por el aumento de la velocidad de evaporación [1], y puede combatirse enfriando más el condensador, puesto que la temperatura "representativa" en el recorrido libre medio de las moléculas destilantes entre las dos superficies debe de ser, aproximadamente, la media.

de argón pequeña pero considerada necesaria para impedir la entrada de otros gases más reactivos, como los componentes del aire¹. En la figura 2 se muestra la forma, adecuada a su empleo experimental, de estas ampollas.

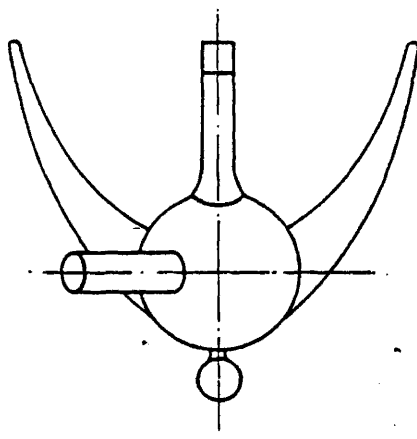


Figura 2
Ampolla de resonancia.

En la figura 3 se muestra el aparato utilizado en la introducción del metal alcalino destilado en la ampolla, que en esta figura se representa como una esfera. Describiéndolo en sentido ascendente, el módulo inferior, o de destilación, presenta en primer lugar: destilador propiamente dicho, una esfera de 2 cm de diámetro unida a la ampolla donde se recoge en forma pelicular el metal destilado, seguida de un tramo estrecho de cobre previamente rodeado de una resistencia calefactora, que denominaremos condensador, que se mantiene a una temperatura adecuada para impedir el paso a su través del vapor del metal y para impedir asimismo su solidificación, actuando a manera de pantalla térmica; de este modo, el ser la ampolla la zona más fría del módulo de destilación, es donde se deposita el metal, en forma sólida. El tramo de cobre está soldado con plata por ambos extremos a sendas uniones Vycor (Kovar-Pyrex)², y será el que experimentamos el sellado, por medio de unas tenazas especiales Dare-Brand, de Erma, Ltd., Wembley. Por último, una llave especial de alto vacío con el objeto de permitir el traslado del módulo con atmósfera interior inerte tras introducir el metal impuro a destilar en vitrina estanca, y una unión esmerilada macho completan el módulo. El segundo módulo, que denominaremos módulo de acondicionamiento, consta, en primer lugar, de un ramal lateral por donde tiene acceso el gas amortiguador inerte que se introduce en la ampolla finalizada la destilación, y que se dosifica mediante una válvula de aguja de calidad. A continuación tiene una llave, que permite aislar la porción de aparato que queda bajo ella del sistema de vacío para ajustar la presión del gas amortiguador, y, por último, una trampa que, convenientemente enfriada a -196°C con nitrógeno líquido, impide, durante el curso de la destilación, que pasen al resto de la instalación vapores de los metales alcalinos, que la dañarían, al

¹ La presencia de átomos extraños en el interior de la ampolla falsearía las medidas por procesos de colisiones, que contribuirían a la desexcitación no radiativa de los átomos alcalinos.

² Si no se dispone de soldaduras vidrio-metal, puede conectarse el cobre al vidrio Pyrex intercalando una pieza de acero inoxidable (de coeficiente de dilatación sensiblemente intermedio entre el del cobre y el del vidrio Pyrex), soldada con plata al cobre y unida al vidrio por medio de resina sintética.

tiempo que contribuye poderosamente a aumentar el grado de vacío alcanzable. Finalmente, este módulo se une al tercero y último, el módulo de acople, en que la unión mediante resina sintética del vidrio al acero inoxidable de una pieza que incorpora una brida normalizada permite su adaptación al resto de la instalación, que es metálica. La conexión de la válvula de aguja de dosificación del gas amortiguador al ramal del módulo de acondicionamiento se realiza mediante una unión similar al módulo de

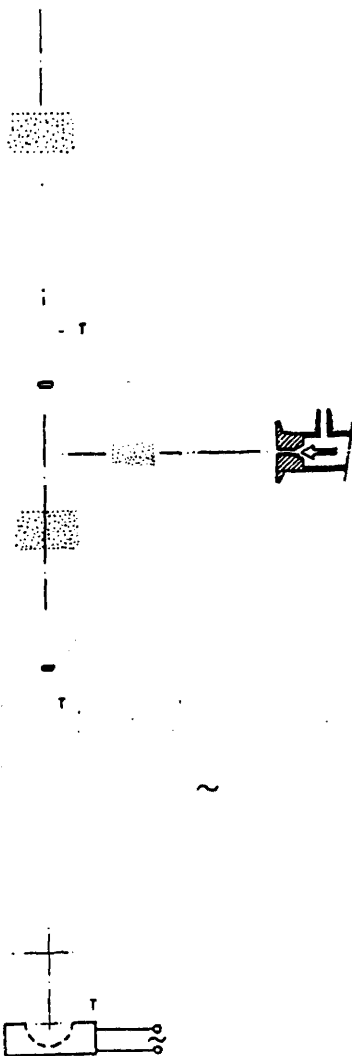


Figura 3
Aparato con sellado metálico.

acoplo, y tanto los tres esmerilados como las dos llaves son piezas especiales para vacío elevado, engrasadas con silicona, que han mostrado un comportamiento perfecto en su conservación.

Se ha adoptado el sistema de sellado en tubo de cobre por su fácil y segura ejecución, pero no es tan "limpio" como el diseñado inicialmente, en el que, estando construido el módulo de destilación en su totalidad en vidrio, presentaba un engrosamiento en una zona de la pared del condensador, por donde debía calentarse con un soplete hasta su cierre espontáneo, separándose el destilador por el mismo procedimiento, en un corto conducto, del mismo diámetro que el condensador, que le unía a la ampolla. La dificultad que presenta este sistema de sellado estriba en la facilidad con que el tubo puede invaginarse y perforarse hacia el elevado vacío interior si el vidrio se ablanda excesivamente, lo que exige una dilatada experiencia en el trabajo del mismo. Debe también considerarse que estas constricciones dificultan la homogeneización de la presión en el sistema, y que no pueden ser muy estrechas si no se desea fragmentar excesivamente el metal que ha de llegar al destilador a su través, mientras que el tramo de unión entre el destilador y la ampolla disminuye la irreversibilidad de la evaporación.

Para la construcción del aparato se eligió por su características de resistencia térmica y química el vidrio S.732.01 de la marca Pyrex, pese a que debe tenerse en cuenta que este vidrio se ataca por el sodio a temperaturas superiores a 250°C (26), etapa que no llega a ser importante por el corto sometimiento a estas temperaturas.

La calefacción del destilador se realiza por medio de una manta eléctrica CLH para matraces de 50 ml, rellena con viruta o polvo de cobre para asegurar la conductividad térmica y tapada con amianto, alimentada a través de un autotransformador variable para regular la potencia de calefacción. No es posible calentarlo sin dejar por encima de 500°C. La resistencia del condensador se alimenta en igual forma. La temperatura y sus gradientes se controlan por medio de cuatro termopares de cromel-alumel conectados, a través de un conmutador, con un milivoltímetro, alojándose sus soldaduras calientes en las ranuras practicadas en el vidrio y marcadas en la figura con la letra "T". Se ha utilizado una válvula de agua modelo 173.20, de Leybold, cuya estanqueidad y reproducibilidad fueron previamente confirmadas, para dar acceso al gas amortiguador. La brida de la pieza metálica del módulo de acoplo es una brida modelo NW20, $\frac{1}{2}$ " en ras, mod. NW10, ambas de Leybold.

En la figura 4 se representa el esquema de la instalación completa en que, al aparato descrito, se conectan el sistema de producción de vacío, los manómetros para su medida y para la de la presión final en la ampolla y la fuente del gas amortiguador.

Utilización

En esta sección indicaremos los procesos necesarios para la utilización de la instalación expuesta, considerando que puede haber pequeñas variaciones según el metal que se trata de purificar y destilar.

En primer lugar¹, es preciso preparar e introducir en el destilador el metal. La preparación consiste en raspar con una navaja las superficies atacadas del metal, hasta dejarlo perfectamente brillante, cortándolo después en porciones tan pequeñas como sea necesario para poder introducirlo en el destilador a través de todos los conductos del módulo de destilación. Estas operaciones, que deberían realizarse siempre en atmósfera inerte, no excusan este requisito en los casos del Li^2 , Rb y Cs^3 . El Na y el K, que se cubren rápidamente al aire con una película opaca, pueden brillantarse y cortarse bajo benceno seco. Si el metal se ha preparado e introducido en el destilador en atmósfera inerte, debe cerrarse la llave del módulo de destilación antes de trasladarlo a la instalación, con lo

que se tendrá una protección perfecta. Si, por el contrario, se ha preparado bajo benceno (Na y K), debe introducirse rápidamente en el módulo ya situado en la instalación, conectándolo enseguida al módulo de acondicionamiento y abriendo inmediatamente la llave de comunicación con el de acoplo, que debe ya encontrarse bajo vacío dinámico, con lo que se eliminará rápidamente el aire contenido en el primer módulo y el benceno que moja al metal.

A continuación es conveniente efectuar una desgasificación previa del metal eliminando las impurezas más volátiles bajo vacío moderado (10^{-2} — 10^{-3} torr) calentando el destilador a cualquier temperatura comprendida entre la del punto triple y la correspondiente a la presión existente en la función $p_v(T)$, manteniendo el condensador a una temperatura sólo ligeramente superior a la del punto triple, con el objeto de fundir el metal, favoreciendo así la difusión y eliminación de sus impurezas volátiles evitando las pérdidas del mismo. En la tabla I se recogen las temperaturas correspondientes a los diversos elementos. Esta situación se mantiene durante 20 minutos, aproximadamente, transcurridos los cuales se aplica el vacío final de la destilación ($\sim 10^{-6}$ torr), permitiendo que la temperatura ascienda a una velocidad aproximada de 3 grados/min hasta superar la correspondiente a la presión aplicada en la función $p_v(T)$ (tabla I) y enfriando con una corriente de aire frío la ampolla en el caso de los metales de más bajo punto de fusión (Rb y Cs), condiciones que se mantienen hasta que se observe que la destilación se ha completado (puede durar 3 ó 4 horas), lo que se traduce en una estabilización aparente del grosor del depósito metálico en las paredes de la ampolla² y un estrechamiento de la superficie cubierta, ascendiendo el límite inferior por calentamiento de la zona más baja de la ampolla y definiéndose el superior, a pocos milímetros del condensador.

TABLA I

Temperaturas (°C) de la manta y el condensador

Elemento	Desgasificación previa		Destilación	
	Manta ¹	Condensador	Manta ²	Condensador
Li	179 - 480	185	306	182
Na	96 - 250	100	123	0
K	64 - 160	70	65	64
Rb	39 - 130	40	39	39
Cs	29 - 110	30	24	29

¹ Para el límite superior se ha considerado $p = 10^{-3}$ torr.

² Para $p = 10^{-6}$ torr.

Cuando las experiencias se realizan con metales cuya superficie no está perfectamente limpia, la película de óxidos que, junto con los metales alcalinotérreos y el H_2 constituyen las impurezas principales de estos metales (26), unida a la diferencia de temperatura que presumiblemente debe de haber entre el exterior del destilador (donde se encuentra el termopar) y la superficie del metal (2,21) parece impedir la fusión efectiva durante la primera etapa, liberándose repentinamente el H_2 en el curso de la destilación, lo que se manifiesta en un aumento brusco de la presión pocos momentos antes de comenzar la condensación metálica en las paredes de la ampolla³, que se completa en unos treinta minutos. La presión vuelve a descender a su valor mínimo, que no se vuelve a superar.

Completada la destilación, se interrumpe la calefacción del destilador, manteniendo la del condensador para apantallar el vapor residual. La introducción del gas amortiguador comienza por el vaciado de todos los conductos que unen su botella con el sistema, con la llave del módulo de destilación cerrada, para después ir abriendo, bajo vacío dinámico, una "fuga" controlada a través de la válvula de agua de acceso del gas amortiguador; cuando la capacidad de bombeo del sistema de vacío equilibre aproximadamente a la fuga deliberadamente introducida, se cierra la llave del módulo de acondicionamiento, permitiendo que bajo ella se alcance la presión que se desea, que en nuestras experiencias ha sido de 1 y 20 torr. Entonces, con la presión estacionaria, se procede al sellado del tubo de cobre con las tanzas Dera-Brand. El filo cortante de cobre que deja este sellado puede "matarse" con resina sintética, con lo que, al tiempo, se fortalece el sello. Este se ha mostrado perfectamente estanco en todas las ocasiones.

¹ Es operación previa importantísima la desgasificación de las paredes del módulo de destilación por calefacción en horno durante varias horas y conservación posterior bajo vacío dinámico hasta el momento de la experiencia.

² Reacciona con el N_2 del aire.

³ La reactividad de los metales alcalinos aumenta con su número atómico.

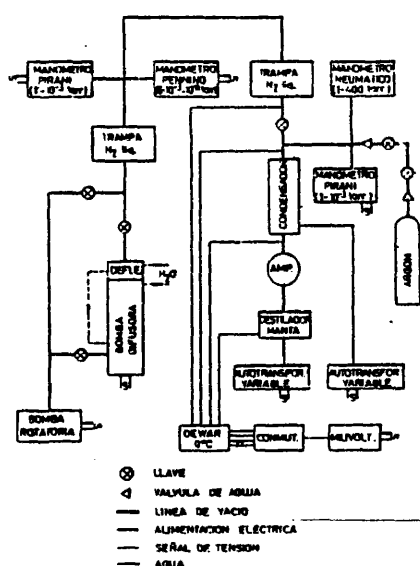


Figura 4
Diagrama de bloques de la instalación.

En el destilador quedan las cáscaras de óxidos que recubren los trozos de metal introducidos intactos, huecos, y que se desmenuzan en "cenizas" al seguirlos. Este residuo, constituido por las impurezas no volátiles del metal, no debe suponer ningún inconveniente (y en nuestro caso no lo ha sido), puesto que nunca se volatilizarán ni combinarán con el metal puro, pero si se desea eliminarlo es posible sin más que intercalar entre el destilador y la ampolla un tramo de cobre sellable similar al condensador, que deberá entonces mantenerse durante la destilación a la misma temperatura que el destilador, a fin de evitar que el metal solidifique en sus paredes sin alcanzar la ampolla.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un aparato para la purificación por destilación molecular de metales alcalinos, que se construyen en estado puro entre dos zonas calientes: el destilador y una pantalla térmica. La destilación se realiza bajo alto vacío dinámico, y el reducto donde se recoge el metal puro puede sellarse con vidrio o cobre.

Es de gran importancia para el curso de la destilación el estado de la superficie del metal a destilar, ya que si presenta películas de óxido, éstas controlarán la velocidad y el desarrollo del proceso.

¹ Este depósito será más o menos "specular" según sea más o menos pulverulento, lo que depende de la velocidad inicial de destilación y del grado de vacío existente (2).

² El primer metal destilado se encuentra en baja proporción respecto del gas residual, por lo que puede ocasionar pequeños depósitos coloreados en las zonas más frías e irregulares de la ampolla, de acuerdo con Kroll (2).

La eficacia de la purificación, presumible por la considerable diferencia entre las presiones de vapor a todas las temperaturas de los metales alcalinos y de sus impurezas habituales (metales alcalinotérreos, carbono, hidrógeno y oxígeno), que impide destilar a los metales alcalinotérreos y al carbono y condensar al hidrógeno y al oxígeno, unida a las diferentes temperaturas de destilación de los propios metales alcalinos (tabla I), que divergen al disminuir la presión (fig. 1), se ha confirmado espectroscópicamente, al obtenerse resultados muy satisfactorios en la medida de las vidas medias de los estados atómicos excitados de los metales purificados por este procedimiento, siendo así que estos parámetros se ven fácilmente modificados por la desexcitación no radiativa por colisión con átomos extraños.

RECONOCIMIENTO

Agradezco al doctor J. Campos su valiosa ayuda en la dirección general del trabajo, y especialmente en sus orientaciones iniciales y sugerencias al texto.

BIBLIOGRAFIA

1. E. W. M. FAWCETT, *J. Am. Chem. Ind.*, 58, 43 (1939).
2. W. J. KROLL, *Trans. Electrochem. Soc.*, 87, 571 (1948).
3. R. P. HENRY, "Course de science et technique du vide", Le Vide, 140 (1969).
4. H. H. KAVARANA, *Indian Chem. Mfr.*, 11 (7), 13 (1973).
5. A. J. BIEL, *Presenius' Z. Anal. Chem.*, 278 (4), 761 (1975).
6. H. INOUE, *Japan Kokai* 74 78, 815 (1974).
7. Y. TOZUKA, *Japan Kokai* 74 72, 103 (1974).
8. A. BASULIS and P. K. SHEPSIEK, U.S. 3, 702, 762 (1972).
9. B. A. AGRANAT, V. I. BASHKIROV, R. G. SARUKHANOVA and V. I. KHARITONOV, *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obrabotk. Tovarnye Znaki*, 62 (6), 55 (1975).
10. S. P. AWASTHI, J. SANNIER et R. VINGOT, *Vide*, 24 (141), 190 (1969).
11. H. NAKAGAWA, *Yukagaku*, 18 (5), 267 (1967).
12. A. W. THORLEY and A. C. RAINE, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 22*, 374 (1967).
13. F. W. D. WOLF, *Glas-Int.-Tech.*, 7 (110), 548, 548, 554 (1963); 8 (1), 28 (1964).
14. D. E. WESTERHEIDE and G. BURNET, U.S. At. Energy Comm. IS-799 (1964).
15. C. E. TAYLOR and R. L. NELSON, *NASA, Doc. N63-20896* (1963).
16. P. SCHOTT, *Fr. 1*, 172, 643 (1967).
17. H. W. SL. CLAIR, *Vacuum Met.*, 1967, 298 (1958).
18. C. KUNZE, *Vakuum-Techn.*, 8 (6), 168 (1969).
19. Y. SAHEKI, *Shinku-Kogyo*, 5, 190 (1958).
20. A. J. MARTIN, *Metal Ind.*, 88, 473, 495 (1956).
21. G. W. HORSLEY, *J. Appl. Chem.*, 8, 13 (1958).
22. G. W. WATT and D. M. SOWARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4742 (1954).
23. B. G. CASTARER, "Introducción a la técnica de alto vacío", Publicaciones Científicas de la J.E.N., Madrid, 1968.
24. I. LANGMUIR, *Physical Rev.*, 8, 149 (1918).
25. G. NAUD, *Rapport CEA*, R-2583 (1964).
26. A. H. TURNBULL, *Vacuum*, 5, 131 (1957).

APENDICE V

Intensidades corregidas de las líneas de los espectros
KI y KII

INTENSIDADES DE LAS LINEAS DEL ESPECTRO DEL KI Y DEL KII

En la tabla que sigue se recogen las intensidades relativas de todas las líneas del espectro de emisión del potasio entre 300 y 630 nm tras excitación por electrones de 38 eV de energía. Estas intensidades se han obtenido por corrección de las alturas de los picos del espectro de la figura 40 por la sensibilidad espectral del fotocátodo empleado en su medida y se expresan en unidades arbitrarias.

λ (nm)	Transición	I (u.a.)	Espectro
344	$4d (5/2)_2 - 4p' (1/2)_1$	18	II
345	$6^2P_{1/2,3/2} - 4^2S_{1/2}$	84	I
353	$4p' (1/2)_0 - 4s' (1/2)_1$	30	II
355,5	$4d (7/2)_3 - 4p' (3/2)_2$	12	II
368	$4p' (3/2)_2 - 4s (3/2)_2$	6	II
381,5	$5s (3/2)_2 - 4p (5/2)_3$		
	$4d (3/2)_2 - 4p' (3/2)_2$	28	II
389,5	$4p (3/2)_2 - 4s (3/2)_2$	41	II
400	$4p' (1/2)_1 - 4s' (1/2)_0$	7	II
403,5	$4p' (3/2)_1 - 3d (1/2)_1$	60	II
404,5	$5^2P_{1/2,3/2} - 4^2S_{1/2}$	136	I
409	$5s (3/2)_2 - 4p (3/2)_2$	6	II
411,5	$4p (3/2)_1 - 4s (3/2)_1$	23	II
413,5	$4p (5/2)_2 - 4s (3/2)_2$	27	II
415	$4p' (3/2)_1 - 4s' (1/2)_0$	13	II
418,7	$4p (5/2)_3 - 4s (3/2)_2$	94	II
422,5	$4p (3/2)_2 - 3d (1/2)_1$		
	$4p' (1/2)_1 - 4s' (1/2)_1$	36	II

λ (nm)	Transición	I(.)	Espectro
426,5	$4p (5/2)_2 - 4s (3/2)_1$	42	II
430,7	$4p (3/2)_2 - 3d (3/2)_2$	7	II
431	$4p' (3/2)_2 - 4s' (1/2)_1$	60	II
434,5	$4p (3/2)_1 - 3d (1/2)_1$	6	II
439	$4p' (3/2)_1 - 4s' (1/2)_1$	27	II
461	$4p (3/2)_2 - 4s' (1/2)_1$	20	II
480	$10^2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	8	I
483	$4p (1/2)_1 - 4s (3/2)_2$	51	II
487	$9^2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	36	I
494,5	$4p (5/2)_2 - 4s' (1/2)_1$	33	II
495,5	$10^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$		
	$8^2D_{3/2} - 4^2P_{1/2}$	42	I
496,5	$8^2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	51	I
500,7	$4p (1/2)_1 - 4s (3/2)_1$	8	II
506	$4p (1/2)_1 - 3d (1/2)_0$	7	II
508,5	$9^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	33	I
510	$9^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$		
	$7^2D_{3/2} - 4^2P_{1/2}$	68	I
511,5	$7^2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	66	I
533	$8^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2,1/2}$	50	I
535	$6^2D_{3/2} - 4^2P_{1/2}$	107	I
537	$6^2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	128	I
579	$7^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$	106	I
580,5	$7^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$	159	I
582	$5^2D_{3/2} - 4^2P_{1/2}$	92	I
584	$5^2D_{5/2} - 4^2P_{3/2}$	166	I

